

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:  
Yui Lau Lam, et al.

Serial No.: 10/079,702  
Filing Date: February 20, 2002



Docket: APB2922US

Examiner:

Group Art Unit: 1754

For: CRACKLING CATALYST COMPOSITION

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**CERTIFICATE OF MAILING**  
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First-Class mail in an envelope addressed to:  
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

on 4/22/02  
  
Angelique Anderson

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

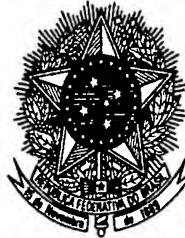
Enclosed herewith is a certified copy of Brazilian Patent Application No. PI0100680-0 filed February 21, 2001, and English translation thereof, in connection with the above-identified application.

Respectfully submitted,



Ralph J. Mancini  
Attorney for Applicants  
Registration No. 34,054

Akzo Nobel Inc.  
7 Livingstone Avenue  
Dobbs Ferry, NY 10522-3408  
(914) 674-5465



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
**Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e Comércio Exterior**  
**Instituto Nacional da Propriedade Industrial**  
**Diretoria de Patentes**

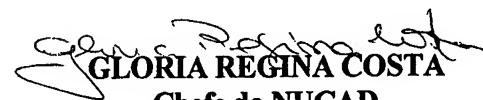
---

**CÓPIA OFICIAL**

**PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE**

O documento anexo, é a cópia fiel de um  
Pedido de Patente de Invenção  
Regularmente depositado no Instituto  
Nacional da Propriedade Industrial, sob  
Número PI 0100680-0 de 21/02/2001.

Rio de Janeiro, 11 de Março de 2002.

  
**GLÓRIA REGINA COSTA**  
Chefe do NUCAD  
Mat. 00449119



43

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

Rua Prefeito João Felipe, nº 341  
Rio de Janeiro - RJ  
Tels.: (021) 2252.1405 e 2252.2396  
Tel/Fax: (021) 2252.1405  
e-mail james1@unisys.com.br

I, James Alexander Anderson, an official translator in and for the city of Rio de Janeiro do hereby declare that matter written in Portuguese was shown to me to be translated into English which I have done as hereinbelow follows

Translation no. 137-2002 -----

-----FEDERAL REPUBLIC OF BRAZIL-----

-----Ministry of Development, Industry and Foreign Trade-----

-----National Institute of Industrial Property-----

-----Department of Patents-----

-----OFFICIAL COPY-----

-----FOR PURPOSE OF CLAIMING PRIORITY-----

----- The attached document is a true  
----- copy of an Application for an  
----- Invention Patent Properly  
----- Submitted to the National  
----- Institute of Industrial Property  
----- under Number PI 0100680-0 dated  
----- Feb. 21, 2001 -----

----- Rio de Janeiro, March 11, 2002

----- (signed) Gloria Regina Costa ---

----- GLORIA REGINA COSTA -----

----- Head of NUCAD -----

----- Lic. 00449119 -----



**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

Entered on Feb. 1, 15:49 2002. - 002047 -----

**APPLICATION** -----

Request for Patent or -----

Certificate of Addition ---PI0100680-0 -----

To the National Institute for Industrial Property: ---

The applicant requests that a patent be granted to it  
of the kind and subject to the conditions stated below

1. Applicant (71): -----

1.1 Name: PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS -----

1.2 Area: Industry- 1.3 TAX ID:33.000.167/0819-42 -----

1.4 Full address: Av. República do Chile, 65, Centro,  
----- Rio de Janeiro, RJ, Brasil -----

1.5 Telephone number: 3865-6020 -----

--- Fax number: 3865-6794 -----

2. Kind of Application: -----

2.1 For an Invention -----

Kind of application to be written out in full:

INVENTION. -----

MS



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

## 3. Title of Invention -----

MULTIPARTICULATED CATALYTIC COMPOSITIONS FOR FLUID  
CATALYTIC CRACKING PURPOSES (FCC), FLUID CATALYTIC  
CRACKING PROCESS (FCC) AND USE THEREOF. -----

## 7. Inventor (72): -----

( ) Tick here if inventors do not want their names  
to be disclosed (art.6 §4 of OPI and item 1.1 of  
Regulatory Act no. 127/97). -----

7.1 Name: LAM YIU LAU -----

7.2 Qualification: CHEMIST -----

7.3 Address: RUA PROFESSOR ÁLVARO RODRIGUES, 355, AP.  
902 BOTAFOGO RIO DE JANEIRO RJ BRAZIL -----

7.4 ZIP: 22280-040.- 7.5 Phone 3865-6636-----

Name: ANSELMO DA SILVA SANTOS -----

Qualification: CHEMISTRY TECHNICIAN -----

Address: AVENIDA HUM, QUADRA 7 ILHA DO FUNDÃO RIO DE  
JANEIRO, RJ, BRAZIL -----

ZIP: 21949-900.- PHONE: 3865-6632. -----

Nationality: BRAZILIAN. -----

Tax ID: 782.478.297-20 -----

Name: RODOLFO EUGÊNIO RONCOLATTO -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

Qualification: ENGINEER -----

Address: AVENIDA HUM, QUADRA 7 ILHA DO FUNDÃO RIO DE JANEIRO, RJ, BRAZIL -----

Zip: 21949-900.- Phone: 3865-6636 -----

Nationality: BRAZILIAN. -----

Tax ID: 025.040.388-95 -----

-----  
Name: MARCELO ANDRÉ TOREM -----

Qualification: CHEMICAL ENGINEER -----

Address: RUA AIRES SALDANHA, 66, AP. 1201 COPACABANA, RIO DE JANEIRO, RJ, BRAZIL -----

Phone: 3865-6623 -----

Nationality. BRAZILIAN -----

Tax ID: 1.101.777-34 -----

-----  
Name: EDISSON MORGADO JUNIOR -----

Qualification: CHEMIST -----

Address: RUA CORAÇÃO DE MARIA, 72, BLOCO 1, AP. 602 MEIER, RIO DE JANEIRO, RJ, BRAZIL -----

Phone: 3865-6718 -----

Nationality: BRAZILIAN -----

Tax ID: 671.664.157-20 -----

-----  
10. Attorney (74): -----

10.1 Name and Regular ID/Tax ID: ANTONIO CLÁUDIO CORREA MEYER SANT'ANNA. -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

-----098.506.001-87-----

10.2 Address: CIDADE UNIVERSITÁRIA, QUADRA 7, ILHA DO  
FUNDÃO, RIO DE JANEIRO, RJ. -----

10.3 ZIP: 21949-900.- 10.4 Phone 3865-6108 -----

11. Documents attached. -----

11.1 Payment voucher 1 pg 11.5 Description .... 40 pgs

11.2 Power of attorney 2 pg.11.6 Claims..... 4 pgs

-----11.7 Drawings..... 2 pgs

-----11.8 Abstract..... 1 pg.

11.10 Total number of pages attached..... 50 pgs

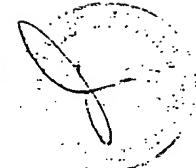
12. I hereby declare that the above information is  
complete and true, or else undergo the penalties of  
the law. -----

Place and Date-----(signed) illegible -----

Feb 20, 2001 -----Antonio Cláudio C.M. SANT'ANNA

-----Intellectual Property Manager

-----Petroleo Brasileiro-PETROBRAS



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

MULTIPARTICULATED CATALYTIC COMPOUNDS FOR  
FLUID CATALYTIC CRACKING (FCC), FLUID  
CATALYTIC CRACKING PROCESS (FCC) AND USE  
THEREOF -----

FIELD OF INVENTION -----

----- This invention is in connection with multiparticulated catalytic compounds for fluid catalytic cracking (FCC) of heavy hydrocarbons in fluid catalytic cracking process (FCC). More specifically, this invention deals with multiparticulated catalytic compounds whereof the texture and the chemical composition of each particle is adjusted so that the multiparticulated catalytic compounds achieve enhanced performance in the passivating/capturing of metals that are harmful to the fluid cracking catalyst. -----

BACKGROUND OF INVENTION -----

----- Fluid catalytic cracking (FCC) is an extremely important process in the securing of noble petroleum products, such as gasoline, diesel oil and liquified petroleum gas (LPG). -----

----- In spite of the fact that the FCC process has been in existence for over 50 years new techniques

**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

that might enhance the process are constantly being sought, in order to raise the output of the products derived therefrom that are most valuable. -----

----- One of the ways of maximizing the FCC process has been to search for zeolitic catalysts suitable for the feed processed in such units. -----

----- The feed that most often undergoes the FCC process is generally oil refinery streams derived from lateral vacuum tower cuts, known as heavy vacuum gasoil - HGO, or heavier than them, derived from the bottom of atmospheric towers, known as RAT, as well as mixtures of both of these. -----

----- The catalysts currently in use in FCC units are the latest generation of zeolitic catalysts, able to selectively crack the aforesaid feeds, at high gasoline and LPG rates and low coke and fuel gas output, the latter being regarded as undesirable. -----

----- In some refineries one of the aims is to make use of the residues from the atmospheric (RAT) or vacuum (RV) distillation processes as major feed for the FCC units. These difficult to crack residues have not only high molecular weight hydrocarbons but also high contents of contaminating metals (vanadium, nickel, iron), quantities whereof are a good deal higher than those usually met with in other feeds, thereby calling for catalysts that are better able to



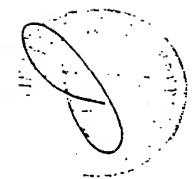
James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

withstand such contaminating agents. -----

----- For instance, a hydrocarbon charge commonly employed for FCC units is that of heavy vacuum gasoil (HGO) which, according to the source of such oil, may exhibit metal contents of about 1 to 4 ppm, while a residue such as a Brazilian source (Campos Basin) RAT residue may have as much as 30 ppm of metal content, thereby calling for catalysts much more capable of withstanding metals. -----

----- IN the search for zeolitic catalysts suitable for the feeds currently processed in refineries latest generation zeolitic catalysts have been looked for that contain high contents of crystalline aluminosilicates - the zeolites that make a catalyst more active and selective - along with other components, such as active matrixes for the cracking of heavier molecules, as well as other components that endow the catalyst with equally important properties, such as mechanical resistance and resistance to metals such as sodium, vanadium, nickel and iron, which are known to be harmful to zeolites and to the catalytic activity thereof. -----

----- Normally these components are added and mixed in order to create a particle of catalyst, by means of preparation processes widely disclosed in literature on the subject and patent literature. -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- Hence the preparation of a zeolitic catalyst for FCC may be described in the following simplified fashion, stages thereof being as follows: -----

----- The formation of an inorganic oxide hydrosol under controlled pH and temperature; -----

----- Addition of clay, as powder or in suspension, to the inorganic oxide hydrosol; -----

----- Addition of the other suspensions of the component materials of the zeolite catalyst, such as zeolites of various kinds, as for instance, type Y zeolite, optionally exchanged with rare earth oxides, and optionally ultrastabilized, and aluminas and other ingredients such as metal passivators; -----

----- - Drying of suspension, forerunner of the catalyst, in a spray-dryer, whereby zeolitic catalyst microspheres are secured; -----

----- - and, optionally, scrubbing and final drying of zeolitic catalyst thus obtained. -----

----- Thus, the zeolitic catalyst may be made up of an inorganic oxide hydrosol, a clay, zeolites, aluminas, and a other components which confer special features upon the zeolitic catalyst, such as that of metal passivators. -----

----- Passivators or capturers of metals are materials that are added to fluid cracking zeolitic catalysts for the purpose of protecting the zeolite from the



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

harmful action of heavy metals present in the feeds used in fluid catalytic cracking plants. Nickel and vanadium as particularly harmful, especial the latter, which attacks the zeolite present in the catalyst thereby diminishing conversion of the catalyst. -----

----- Many types of passivators or capturers of metals have been developed by zeolitic catalyst makers. Generally the metal passivators or capturers may contain ground-alkali metals such as magnesium, calcium and barium, or some rich clays in rare earths. The metal passivators or capturers are added to the zeolitic catalyst in small quantities, as a suspension, which is added to the mixture of inorganic oxide hydrosol, clay, zeolite and alumina during the catalyst preparation process.-----

----- The addition of a component for the passivation of vanadium in the FCC catalyst preparation process may however bring about problems of a practical kind for the maker and the user of the FCC catalyst.-----

----- One of the most common problems is the diminishing mechanical resistance of the catalyst when the passivation component is added to it, particularly when it is a fibrous mineral compound or if its grain size is greater than what is desirable for proper addition to the catalyst. Furthermore, minerals usually contain other metals in their chemical



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

composition which may be harmful to the principal component of the catalyst, namely, zeolite. -----

----- In view of this, many catalyst makers choose to use metal passivators/capturers as additives, namely, a particle not catalytically active, in whose makeup a component specifically meant to passivate/capture metals that are harmful to the zeolite is predominant. This additive, of the same shape (microspheric) as the zeolitic catalyst, is added to the stock of the catalyst at rates which vary between 2 and 10% by catalyst weight, and may be dosed so as to preserve the required level thereof for each operation, even when there are changes in the characteristics of the feed processed. -----

----- American patent US4,988,654 deals with the use of a catalyst and additive system where the catalyst contains selective zeolite for cracking purposes (Y zeolite) and the additive, which is a substance containing calcium or magnesium that brings about the passivation, particularly of the vanadium. Substances stated as likely to be used consist of dolomite and sepiolite, and the recommended quantities of additive vary from 2 to 50% by weight in the stock of the catalyst, but more precisely, between 5 and 10% by weight. -----

----- American patent US 4,920,087 deals with the use



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

of an additive containing an ground-alkali metal (Mg), characteristic for its volume of intraparticle pores at a rate of at least 0.1 cm<sup>3</sup>/g, particularly in the 200-10000 Å diameter of pores range, and an average pore diameter of over 600 Å. Also as stated in that American patent the compound containing magnesium may be added, optionally, to the same particle that contains the zeolite that is the cause of the cracking activity. -----

----- Also within this line of catalyst additives for catalytic cracking stand American patents US 5,174,890 (sepiolite and attalpugite) and US 4,717,461 (dolomite); patent US 5,965,474 deals with a high porosity crystalline substance connected with ground-alkalis)Ca and Mg) and/or a rare earth metal (La) as additive to capture vanadium, and US patent 5,248,642 deals with preparation of an additive to capture vanadium, based on a metakaolin matrix lixiviated with acid and combines with a compound containing lanthanum. -----

----- Scientific literature has provided the basis for understanding how vanadium passivating/capturing compounds work. -----

----- M.Occelli and J.M.Stencel, in "Characterization of Dual-Function Cracking Catalyst Mixtures: Effects of Sepiolite Addition on Metal Passivation", American



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

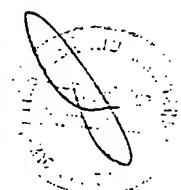
Symposium Series 375 , pages 195-214 (1988) serve to show by means of experiments involving the transport of metals and by chemical analysis, that the high tolerance to vanadium noticed in those catalysts that are used together with additives containing vanadium passivators/capturers can be explained through the transport of volatile forms of vanadium from the catalyst to the dilutant (additive), where the vanadium is irreversably adsorbed and captured. -----

----- F.Wormsbecher et al in "Journal of Catalysts" 100, pages 130-137 (1986) had already shown that the vanadium deposited on the cracking catalysts may migrate during the regeneration stage of the catalyst, which generally occurs in the presence of oxygen, steam and high temperatures (about 600-800°C). It was also supposed that vanadium would be present in the regenerator of the FCC unit, as vanadic acid (H<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>), which would warrant the choice of ground-alkalis as passivators/capturers. -----

----- The following factors may explain the success of additives for the capture of vanadium present in heavy hydrocarbon feeds: -----

----- - The affinity of compounds present in the additives for acid species of vanadium formed during the regeneration stage in the FCC unit; -----

----- -the little or no influence thereof upon active



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

catalytic centers in the FCC catalyst, without any interference in the cracking reactions; -----  
----- - the possibility of dosing quantities of additive to the catalyst stock in order to optimize consumption of metal contents of the feed. -----  
----- However some hardly attractive aspects of the use of additives in the passivating of vanadium are known to refiners; -----  
----- the presence of sulphur oxide (SO<sub>x</sub>) in the regenerator atmosphere may interfere quite a lot in the performance of the additive, for such oxides compete with the vanadium for highly basic kinds of centers, usually employed with additives; -----  
----- - the use of additives - that do not bring about catalytic action in the catalytic cracking process - leads to the dilution of the stock of catalyst in the unit; -----  
----- - the cost of such additives, which is usually much higher than the cost of cracking catalyst. -----  
----- Therefore the question of the use of metal passivators/capturers in FCC units that process heavy hydrocarbon feeds with a high content of contaminating metals has not yet been properly solved, nor does it seem to be the most feasible and interesting answer for the refiner, from the standpoint of cost. -----  
----- In spite of the great number of existing patents

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

for the preparation of fluid cracking catalysts containing metal passivators and/or capturers, or the use of additives for such purpose, no simple and effective solution has yet been found for the passivation of metals and the preservations of the activity of catalyst stock. -----

----- The solution put forward and claimed under this invention avoids problems due to the additions of metal passivators/capturers during the preparation of the catalyst or the dilution of the catalyst stock in the unit, when additives are being used, thereby affording the refiner more means of facing the challenge of cracking feeds of very heavy hydrocarbons with high degrees of contaminating metals such as the residues of atmospheric distillation (RAT) or vacuum distillation (RV). -----

**SUMMARY OF THE INVENTION -----**

----- This invention deals with multiparticulated catalytic compounds for the catalytic cracking of heavy hydrocarbons with a strong content of contaminating metals, in fluid catalytic cracking processes (FCC) -----

----- This invention provides multiparticulated catalytic compounds for the catalytic cracking of heavy hydrocarbon feed in the fluid catalytic cracking



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

process, in which at least one OF the particles of said multiparticulated catalytic compounds has a greater quantity of pores in the 20 to 200 A range of diameters.-----

--- The present invention thus provides multiparticulated catalytic compounds where all the particles act in the cracking of heavy hydrocarbon feeds while at least one of the particles has greater porosity in the 20 to 200 A pore diameter range than the others, so as to preferentially capture contaminating metals.-----

---- This invention also provides multiparticulated catalytic compounds where at least one of the particles has a pore volume in the 20 to 200 A pore diameter range from 50 to 500% greater than the pore volume of the other particles in the catalytic compounds in order to preferentially direct the capture and retention of contaminating metals.-----

----- This invention also provides a fluid catalytic cracking process that employs multiparticulated catalytic compounds where the pore architecture of at least one of the particles is enhanced for the capture of contaminating metals, such as vanadium.-----

-----  
BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS -----

----- Figure 1 is a graph of pore distribution, by



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

adsorption of nitrogen, or particles 1 and 2, prepared according to this invention. -----

----- Figure 2 is a graph of pore distribution, by adsorption of nitrogen, of particle B20 and CAT-2, prepared according to this invention. -----

-----  
**DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION - PREFERRED MODES -**  
-----

----- This invention deals with multiparticulated catalytic compounds for catalytic cracking in fluid catalytic cracking processes (FCC), particularly FCC units that run or are meant to run on feeds of heavy hydrocarbons and with high contents of contaminants, such as the residues of atmospheric distillation (RAT) or vacuum (RV) distillation, and mixtures of these feeds with others most often used with heavy vacuum gasoil (HGO) in any proportions. -----

----- An important feature of FCC catalysts is their texture, that is, the specific area and distribution quantity of catalyst pores. Particularly with heavier feeds it has been found that the texture of an FCC catalyst is fundamental for the proper performance thereof. -----

----- An important aim of this invention is to prepare multiparticulated catalytic compounds for fluid catalytic cracking purposes in FCC units where at

**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

least one of the particles of the catalytic compound is more accessible than the remainder, so as to preferentially direct the capture and retention of contaminating metals such as vanadium. The greater accessibility of the particle will depend on the greater volume of pores within a specified area in the analyses of pore volume distribution curves. -----

----- Brazilian application PI 9704925-5 A of the applicant, which is wholly shown for reference purposes, shows how catalysts are prepared with a porosity suitable for the cracking of heavy feeds. This IP describes the preparation of catalysts for the fluid catalytic cracking purposes, where porosity is governed by the addition of a porogenic agent. This porogenic agent is introduced during the catalyst preparation stage, without affecting processing of the forerunning suspension of the catalyst. -----

-----The porogenic agent referred to in PI 9704925-5 A is a soluble carbohydrate that can be easily removed after catalyst has been prepared, such as saccharose, for example. Thermogravimetric analyses of the final catalyst (after scrubbing) show that the porogenic agent has been removed almost entirely (<5% of residual porogenic agent left in the catalyst) but that the benefits secured as regards the porosity of the catalyst remain. -----



**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

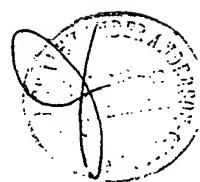
----- The inventors of this invention found that there was a very good answer to the question of catalysts prepared according to PI 9704925-5 A, as regards the capture/passivation of metals, particularly vanadium.

From study of the pore volume distribution curves the 20 to 200 Å pore diameter region thereof was found to be the most suitable for the task of capturing/passivating vanadium. -----

----- Surprisingly the inventors discovered that different porosity particles enabled the preparation of multiparticulated catalytic compounds to show better results when evaluated than the corresponding non-particulated systems, that is, where the components lie in one only particle. -----

----- They also discovered that the zeolite is most protected when the greatest volume of pores within the desired range of size (20 to 200 Å) lies in a single particle, thereby enabling the capture and retention of harmful metals, such as vanadium, to be preferentially directed towards such particle and at the same time impeding or minimizing the vanadium attack upon the zeolite, which is the chief agent in the activity of the catalyst. -----

----- The best results were secured when said compounds were prepared with particles of different porosities, whereby that with the highest volume of



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

pores in the 20 to 200 Å range of diameter, at least, might have a pore volume of 50% to 500% higher than the volume of the other particles in the multiparticulated catalytic compound, more precisely, 100 to 300% higher. -----

----- Another important factor for the proper performance of multiparticulated catalytic compounds is that the volume of pores (20 to 200 Å) of the most plentiful particles should lie between 0.1 to 0.4 mL/g, more precisely, between 0.1 to 0.2 mL/g. -----

----- Other techniques may also be used in addition to that referred to under PI 9704925.5 Å for the control of the texture of the particles of the catalytic compounds of the present invention within the desired range, without this becoming a limiting factor of this invention. -----

----- For example, another form of this invention consists of the use of components of a characteristic texture, such as the aluminas, in the preparation of multiparticulated catalytic compounds claimed in the present invention. -----

----- The generic name of "aluminas" includes mono or tri-hydroxides of aluminum, particularly the boehmic structure kinds of aluminum mono hydroxides which may display different textures according to what method was employed to secure them. The quantity



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

and type of alumina employed in the preparation of the particle will have a marked effect upon the desired porosity. -----

----- Another form of the present invention is that where the control of the porosity of the component particles of the multiparticulated catalytic compounds is achieved through the control of the quantity and type of other components, such as silica. -----

----- For instance, American patent US3.649,556 taken out by N.L. Industries, deals with the preparation of a silica hydrosol derived from the ionic exchange of sodium silicate in a cation exchanging resin. This silica hydrosol enables particles to be prepared of a texture within the desired porosity range for the catalytic compounds of the present invention. -----

----- The texture of fluid catalytic cracking catalysts and therefore of the multiparticulated catalytic compounds of this invention is usually monitored by analyzing the nitrogen adsorption isotherms at liquid nitrogen temperature, which leads to the measurement of the specific area of the catalyst - a pretty well known and used technique amongst specialists, in the preparation of catalysts, such as by the BET (Brunauer, Emmet and Teller) method. -----

----- The micropore analyses is also secured from the

James Alexander Anderson  
Tradutor Pùblico Juramentado  
Official Translator

adsorption isotherm and is based on the t-plot method (of Harkins Jura) in the 3.3- 5.4 nm range; mesopore volume is found by the BJH (Barrer, Joyner and Halenda) method, with a cylindrical pores model. The equipment used for these findings was the ASAP 2400 of Micromeritics; samples were pretreated at 600°C in vacuum, within an adsorption chamber, for one hour. -

----- Among the most important physical characteristics of fluid cracking catalysts (FCC) we should mention their fluidibility and mechanical resistance to abrasion.-----

----- The average size and apparent density of FCC unit catalysts should be in keeping with their proper fluidibility but at the same time enable the normally used catalyst separating systems of these units (generally cyclonic devices) to work well in order to avoid losses or being dragged into the atmosphere.---

----- Resistance to abrasion is extremely important for these catalysts, for the 'soft' catalysts break during the process and are not gathered by the separating systems which causes the refiner to lose money and adds to atmospheric pollution and harms the environment. -----

-----The multiparticulated catalytic compounds of the present invention are so arranged that all particles thereof are of a suitable average size and range



James Alexander Anderson  
Tradutor Pùblico Juramentado  
Official Translator

thereof, in order to ensure that catalyst separating/cracking of products systems work properly.

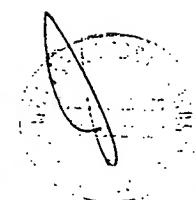
----- Furthermore the resistance to friction of the multiparticulated catalytic compounds will be likewise sized in order to meet minimum requirements for loss of fine particles brought about by abrasion of the catalytic compound particles. -----

----- An important aspect of the present invention is that work can be done with catalytic compounds that are richer in zeolites, without any harm being done to the physical characteristics of the catalyst, since the zeolite content can be the outcome of the sum of the contents of each particle, individually, all of them displaying the required mechanical resistance. -

----- Physical characteristics most commonly followed for fluid cracking zeolitic catalysts and therefore for multiparticulated catalytic compounds in this invention are: -----

----- - apparent density - ABD ('Apparent Bulk Density') which is the catalyst mass measured per unit of volume after having been placed in a test tube at a fixed and predetermined volume and without any compacting of the bed; -----

----- -average diameter of particles - D50 - which is the diameter in microns below which 50% of the catalyst particles lie, as arrived at by the laser



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

light spreading technique applied to a suspension of a sample fluid cracking zeolitic catalyst. Equipment used for such determinations was Malvern 2600. -----

----- In the preparation of each particle of the multiparticulated catalytic compounds described and claimed under the present invention the fluid cracking catalyst preparation procedures and processes widely disclosed in technical and patent literature are used. -----

----- Thus each particle of the catalytic compounds of the present invention may consist of an inorganic oxide hydrosol, a clay, molecular sieves, aluminas, and other components that give special characteristics of texture or of metal passivation to the catalytic compounds. -----

----- The hydrosol may be silica, aluminum, or a mixed silicon and aluminum hydrosol. The preferred hydrosol is a silica hydrosol prepared through the neutralization of sodium by a mineral acid, such as sulphuric acid, at controlled temperatures and pH. ---

----- In another form of the present invention the silica hydrosol may be prepared by the ionic exchange of sodium silicate in a cation exchanging resin. Another hydrosol that may be used is aluminum hydrosol. -----

----- Clay can be a kaolin, preferably a kaolin that

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

has a low content of metallic contaminants and whose average particle size is less than 5 microns in diameter. Clay may be added to the hydrosol as an aqueous suspension, or in powdered form, and should be easy to disperse in the inorganic oxide hydrosol.-----

----- Molecular sieves that are particularly useful in this invention are the zeolites. Zeolites are crystalline aluminosilicates that may display differing silica/alumina molar ratios. Various types of zeolites may be used to prepare fluid cracking catalysts.-----

Type Y zeolite whose molar ratio is between 3 and 7, more precisely between 4.5 and 6.0, is particularly useful, and may be optionally exchanged with rare earths and even optionally ultrastabilized by heating.

----- Other zeolites and molecular sieves in general may sometimes be used in the preparation of a catalytic compound within the scope of the present invention, such as type ZSM-5 zeolite which has a high silica/alumina ratio, particularly if the aim of the refiner is to produce light olefins.-----

----- Silicoalumina-phosphates (SAPO), or aluminophosphates (ALPO) are also used in the preparation of multiparticulated catalytic compound particles under the present invention, without this being considered a limiting factor hereof. -----



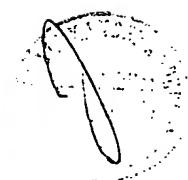
James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- The molecular sieve used to prepare the particles of catalytic compounds in this invention is added, preferably as a mixture of the hydrosol of inorganic oxide and clay, as a suspension, where pH is controlled. -----

----- Aluminas are widely used in the zeolitic catalysts of the cracking fluid, as the active matrix for the pre-cracking of the heavy molecules. It is preferred to add them as acid suspensions of the boehmite type of aluminum hydroxide to the mixture of the hydrosol of inorganic oxide, clay and the zeolite, but may also be added either before or after suspension of the molecular sieve, or even mixed with such suspension. -----

----- There is the option of preparing multiparticulated catalytic compounds where one or more than one particle contains a passivator or capturer of metals. Sequence in the preparation of this particle may take place, in general lines, according to the sequence followed in the preparation of other particles, the only difference being in connection with the addition of the passivator/capturer of metals, which is added to the mixture of inorganic oxide hydrosol, clay, zeolite and alumina. -----

-----



**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- In one of the ways preferred in this invention the passivator/capturer of metals may be added to any of the particles of the catalytic compounds, after preparation thereof; for instance, by means of the impregnation methods traditionally used in catalysis.

----- The makeup of the multiparticulated catalytic compounds of the present invention will be determined according to the characteristics wanted by the refiner. Thus, multiparticulated catalytic compounds may be prepared with two, three or more particles. --

----- For example, in one of the modes of the present invention the first particle has a greater type Y zeolite content, the second particle will answer for greater accessibility in terms of its specially designed porosity, and a third particle will have zeolites in its makeup which will aid a rise in octane number, such as ZSM-5 zeolite. -----

----- To specialists in the field it is obvious that innumerable catalytic compounds may be arranged according to the needs of the refiner, and which do not restrict those referred to herein. -----

----- The fluid catalytic cracking process that employs the catalytic makeup described and claimed in this invention is a conversion process, without the addition of hydrogen, of a feed of heavy hydrocarbons to lighter ones which are worth more in the market.

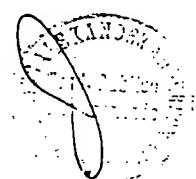


James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

The hydrocarbon feed may contain a mixture of the feeds usually employed in fluid catalytic cracking units, such as heavy vacuum gasoil (HGO), either pure or in mixtures, and other less conventional feeds such as atmospheric distillation (RAT) or vacuum distillation (RV) residues, at a boiling point above 570° C, also either pure or in mixtures. -----

----- In the fluid catalytic cracking unit the hydrocarbon feed, atomized and vaporized at temperatures between 490 and 560°C, comes into contact with the catalytic compound of this invention in such a way as to create a vaporized feed suspension/catalytic compound which flows along a vertical reactor - the reaction zone of the unit where the cracking reactions take place. The reaction zone is generally an elongated vertical pipe along which the mixture can flow upward (riser) or downward (downer) -----

----- The length of time of the vaporized feed suspension/catalytic compound within the reaction zone is about 0.3 to 8 seconds, so that the temperature, the time there and the mass ratio of the catalytic compound to the oil should be enough to bring about conversion of the heavy hydrocarbon feed by about 50 to 80% by weight, and leaving about 0.5 to 50% by weight of coke lying on the catalytic compound. -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- The coked catalytic compound is separated from the conversion output, rectified with the aid of steam and regenerated in the presence of an oxidizing atmosphere, at temperatures of over 640°C, under conditions that allow the coke content in the catalytic compound to be brought down to rates of less than 0.25% of the weight thereof. The gas given off by the coke burning process in the catalyzer is rich in CO, CO<sub>2</sub>, or mixtures of CO/CO<sub>2</sub>. The regenerated catalytic compound is recycled to the reactor in order to enter into contact with a fresh feed of heavy hydrocarbons.-----

----- In fluid catalytic cracking checking of the performance of the zeolitic catalyst in the laboratory is usually done by means of microactivity tests. -----

----- The microactivity test used to assess type FCC catalysts and multiparticulated catalytic compounds of this invention was done in a model R+ ACE enclosed fluid bed unit made by Xytel and Kayser Technology. --

----- The ACE unit consists of an enclosed fluidized bed reactor containing the sample of the catalyst to be tested, upon which a known quantity of hydrocarbon feed is injected. At the end of the catalyst/oil contact, automatic burning of the coke deposited on the catalyst (regeneration of catalyst) takes place. -

----- Different catalyst/oil ratios are tested in order

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

to arrive at yield curves that will enable quantification of output to be worked out at the same degree of conversion. The different catalyst/oil ratios are arrived at by varying the feed injection time to between 50 and 150 seconds, which leads to catalyst/oil ratios of from 3 to 10. -----

----- Reaction temperature followed in such tests was 535°C, at a feed delivery rate of 1.2g/min and a burning temperature of 695°C. -----

----- Conversion, regarded as the task of the catalyst, is defined as the rate by weight of feed converted into coke, gas and gasoline. The recycled light oil fraction (LCO) is not regarded as a product, so that the conversion is equal to  $(100 - (LCO + Residue))$ . -----

----- A heavy Brazilian source gasoil was chosen as the feed for the ACE unit, its contents of nitrogen and Conradson carbon (CRC) being higher than those for ASTM feeds, which therefore subjected the multiparticulated catalitical compounds prepared according to this invention to test conditions that were more severe. -----

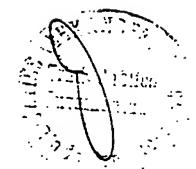
----- Table 1 shows characteristics of Brazilian heavy gasoil used to test microactivity. -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

Table 1

Heavy Gasoil Characterization Parameters	
API	18.6
Density 20/4 °C	0.9391
Aniline Point (ppm)	93.2
Total Nitrogen (ppm)	3069
Basic nitrogen (ppm)	1001
Ramsbottom Carbon Residue (%p)	0.58
Insolubles in n-heptane (%p)	<0.1
Sulphur (%p)	0.63
Polyaromatics (%p)	29
Cinematic viscosity (ASTM D445) (cSt) at 60 °C	95.95



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

Initial boiling point, IBP (°C)	325
Final boiling point , FBP (°CI)	588
Ni (ppm)	620
V (ppm)	<200
Na (ppm)	460

----- As is usual in catalytic evaluation tests on a laboratory scale, samples of typical FCC catalysts and catalytic compounds of this invention were deactivated in the presence of steam under conditions considered to be severe (fixed bed, 788° C, 5 hours, 100% steam). -----

----- Invention will now be better understood by means of the following examples which are to be regarded as merely illustrative and therefore not to be considered as limiting factors of the present invention. -----

----- EXAMPLE 1 -----  
----- This example describes the basic preparation process for the particles that make up the multiparticulated catalytic compounds of this invention. -----

----- The following samples were prepared to illustrate this Example: -----

----- P1 - a 43% by weight Y zeolite particle, exchanged for rare earths, 5% by weight of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , a silica and the remainder kaolin. -----

James Alexander Anderson  
Tradutor P<sup>ú</sup>blico Juramentado  
Official Translator

----- P2 - a 5% by weight Y zeolite particle, exchanged for rare earths, 25% by weight of Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, a silica matrix and the remainder kaoling, and 20% by weight of a porogenic (saccharose) agent as dealt with in PI 9704925-5 A -----

----- REF.1 - a typical FCC catalyst with a 35% by weight Y zeolite, exchanged for rare earths, 10% by weight of Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, a silica matrix and the remainder kaolin -----

----- Sequence followed in preparing the P1 particle, and which serves as a model for the others, was as shown below: -----

----- (a) 38.0 kg of silica hydrosol (7.5% SiO<sub>2</sub> by weight) were prepared by the controlled neutralization in an acid pH of a sodium silicate solution (29% SiO<sub>2</sub>, 9% Na<sub>2</sub>O) by a diluted sulphuric acid solution. Upon the hydrosol thereby secured 4.0kg of powdered kaolin was added, along with vigorous stirring to homogenize the kaolin to the silica hydrosol. Then 2.4 kg of a boehmite type acid suspension of alumina was added to the batch, and lastly 16.0 kg of type Y acid suspension zeolites exchanged for rare earths, and consisting of the suspension forerunner to the P1 particle with 20% by weight of solids. -----

----- (b) the forerunner suspension secured at stage (a) was promptly subjected to a high shear disperser,



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

known as a colloidal mill, in order to completely homogenize it, and then fed to a spray-dryer, drying gases of which worked at an input temperature of 445°C and output gases at 135°C, feed delivery being at a rate of 4kg/min and atomizer working at 13500 rpm. ---

----- (c) 6.0 kg of output from stage (b) were resuspended in ammoniacal water and filtered in a vacuum. Then the filter cake so created was exchanged for an ammonium sulphate solution  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  at 45°C and washed in water at the same temperature. Finally the particle was dried in an oven where air circulated at 110°C for 16 hours, the P1 particle having thereby been secured. -----

----- The same ingredients used to prepare the P1 particle, the same zeolites included, were used to prepare the P2 and for REF.1. -----

----- A typical FCC (REF.1) catalyst was prepared in the same way as for particle 1, regard being had for the concentrations of each component. -----

----- Particle P2 was prepared likewise, use having been made of 12.7 kg of silica hydrosol (7.5%  $\text{SiO}_2$ ), 14.0 kg of powdered kaolin, 32.4 kg of acid alumina suspension and lastly 2.0 kg of an acid suspension of a type Y zeolite exchanged for rare earths, while at the end of stage (a) 3.6 kg of saccharose solution were added, as under PI 9704925-5A -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- At the end of stage (b) the P2 particle was a little darker in color than particle P1 due to the partial caramelization of the saccharose during the drying stage. -----

----- After washing - stage (c) - sample P2 had a color like that of the P1 particle. Thermogravimetric analysis results serve to show that about 98% of the soluble porogenic agent is eliminated after washing.

----- As under PI 9704925-5 A , of the Applicant, the use of a soluble porogenic agent at stage (a) of the process for the preparation of multiparticulated catalytic compounds confers upon them an enhanced porosity/accessibility, even after having been removed after the washing stated (c). -----

----- According to the basic process described herein each particle is prepared in terms of the required arrangement in order to secure multiparticulated catalytic compounds, in view of the stated aims (physical characteristics and catalytic activity) -----

----- The catalytic compound is prepared based on the weight of each particle for a given arrangement; the average diameter of the particles is controlled by sieving or by air lift so as to bring the average diameter of the catalytic compound into line and also to enable a proper separation to take place by means of cyclonic separators normally used at FCC plants. -



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

----- Composition of the particles in this Example is shown in Table 2, together with data on the typical catalyst (REF.1) which was used as a reference. According to this invention the multiparticulated compound consists of 75% by weight of particle 1 (P1) and 25% by weight of particle 2 (P2) so as to have the same chemical composition as the reference catalyst (REF.1) -----

----- This catalytic compound arrangement was chosen so that it should be the same as that for a plant catalyst of known catalytic performance, and ought not to be regarded as a limiting factor in the scope of the present invention. The number of particles that make up the catalytic compound may also vary in terms of the characteristics desired for the multiparticulated catalytic compound as is well known to those engaged in the preparing of FCC catalysts. --

Table 2

SAMPLE	REF.	P1	P2
<b>Arrangement:</b>			
Y ZEOLITE (%)	35	43	5
ALUMINA (%)	10	5	25
SILICA (%)	20	24	8
KAOLIN (%)	35	28	62
<b>Physical Characteristics:</b>			
ABD (g/mL)	0.80	0.72	0.84

James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

Vol. H <sub>2</sub> O pores (mL/g)	0.27	0.33	0.25
D50% (μ)	78	83	81
BET AREA (m <sup>2</sup> /g)	242	247	156
VOL. Micropores (mL/g)	0.082	0.095	0.011
Volume pores (mL/g) (20-200 Å)	0.058	0.032	0.123
Chemical Composition:			
SiO <sub>2</sub> (%)	62.6	67.9	45.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	33.2	26.7	51.9
Na <sub>2</sub> O (%)	0.35	0.53	<0.05
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2.42	3.31	0.72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.57	0.62	0.21

----- The results on Table 2 clearly show the greater volume of pores (in the region of 2 to 200 Å) in particle P2 as compared with particle P1 and as compared with the reference catalyst. The lower quantity of micropores in this particle is in keeping with the lower zeolite content, which is the main source of pores under 20 Å in pore diameter size. -----

----- It is obvious to any specialists in the field of catalyst preparation that any arrangement of particles may be prepared with such a process, and therefore the arrangements herein referred to are not a limiting factor of this invention. -----

-----EXAMPLE 2-----

----- The purpose of this Example is to show pore distribution of the particles prepared under the



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

present invention and how addition of such particles to the multiparticulated catalytic compounds affects porosity/accessibility. -----

----- For this Example particles prepared as under Example 1 were used; particle P2 having been prepared according to Brazilian patent application PI 9704925-5 A, and it is especially porous in the range of 20 to 200 Å diameter pores -----

----- Figure 1 is a graph of a distribution of particle P1 and P2 pores, secured through the addition of nitrogen, whereby the difference in the porosity of the two particles that will make up the multiparticulated catalytic compound of this Example is clearly seen. The great quantity of pores in the 20 to 200 Å pore diameter range is characteristic of the P2 particle; the volume of P2 particle pores is 280% more than the volume of P1 particle pores in the same range. -----

-----EXAMPLE 3-----

----- The purpose of this Example is to evaluate the behavior of multiparticulated catalytic compounds prepared according to this invention, in the presence of high rates of vanadium. -----

----- In order to achieve the aims under this Example, P1 and P2 were used (the same as in Example 1), and a new particle, P3, secured



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

through the impregnation of particle P2 with 8% by weight of rare earth oxides and sample CAT-1, a conventional FCC catalyst used in the processing of heavy feeds. -----

----- In order to be used as a source of vanadium the CAT-1 was impregnated with 2% by weight of vanadium by the traditional method of impregnation of metals in FCC catalysts proposed by B.R.Mitchell, in "industrial & Engineering Chemistry - Product Research & Development" 19, pages 209-213 (1980) Such sample, rich in vanadium was sieved and only the fraction thereof below 325 mesh (<43 microns) was used. Such sample was named FV (vanadium source) and was mixed at a rate of 25% by weight with the multiparticulated compounds for the vanadium capture tests. -----

----- The P1,P2 and P3 particles were sieved into two grain sizes (270 mesh and 325 mesh) and the multiparticulated catalytic compounds were prepared in such a way as to enable to segregate fractions of different grain sizes for later analysis of the vanadium in fractions selected. -----

----- Table 3 shows catalytic compounds and which fractions were selected for analysis of the vanadium. Analysis of vanadium in the segregated fractions was done by X-rays

James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

fluorescence after rigorous disactivation (788°C, 5 h, 100% steam) of samples, so as to enable migration of vanadium to take place. -----

Table 3

CATALYTIC COMPOUND (56%, 19%, 25%)			FRACTION ANALYZED >270 mesh	V CAPTURED Ppm
P1	P2	FV	P2	3900
P1	P2	FV	P2+P1	2800
P1	P3	FV	P3	8100
P1	P3	FV	P3+P1	2600

----- Table 3 results show that particles P2 and P3 had the highest vanadium capturing potential, porosity of both of them being between 20 and 200 Å, they having been prepared as under PI 9704925-5 Å. -----

----- For a direct comparison with a monoparticulated catalyst, two catalytic compounds were prepared. The first with 75% by weight of particle P1 and 25% by weight of particle P2; and the second with 75% by weight of particle P1 and 25% by weight of particle P3. The same catalyst sample typical of Example 1 was used as reference (Ref.1) for monoparticulated catalyst. -----

----- The catalytic compounds and the reference sample underwent a rigorous steam disactivation process in



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

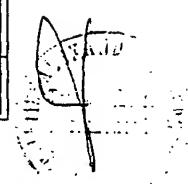
the presence of a vanadium source. The quantity of the source, containing 2% by weight of vanadium, was the same (25% by weight) for the three samples. Disactivation conditions were: 788°C, 100% steam, 5 hours, and fixed bed. -----

----- Table 4 shows specific area figures and micropore volumes for such samples after disactivation in the presence of vanadium-----

-----  
 -----  
 -----  
 -----  
 -----  
 -----

Table 4

Sample	REF.1 + FV	(75% P1 25% P2) + FV	(75% P1 25% P3) + FV
<b>Before disactivation</b>			
BET AREA (m <sup>2</sup> /g)	242	225	217
Vol.micropores (mL/g)	0.082	0.074	0.075
<b>After disactivation</b>			
BET area (m <sup>2</sup> /G)	73	81	90
Vol.micropores (mL/g)	0.025	0.028	0.033
RETENTION, %			
BET area	30	36	41
Vol.micropores	30	38	44



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- Table 4 figures show that there was a better retention of the textural properties of the catalytic compounds of this invention in connection with the reference sample, even in the presence of a metal highly harmful to the zeolite, such as vanadium. -----

----- The disactivation tests in the presence of vanadium and the retention of texture of the catalytic compounds prepared according to the present invention confirm the better effect of the capture/passivation of vanadium in these compounds, due to the relative porosity of their components. -----

----- In addition to the clear effect of the multiparticulated compound (P1+P2) its combination with the surplus rare earths (P1+P3) testified to a further improvement in the preservation of texture. --

----- It should be mentioned that this comparison is valid and reliable because the same ingredients were used to prepare the catalytic compound particles and those of the reference (Ref.1), and the same final chemical compound was achieved. -----

-----EXAMPLE 4 -----

----- The purpose of this Example was to assess the catalytic activity of the multiparticulated catalytic compounds of Example 3 of this invention through a microactivity evaluation test used in the evaluation of FCC catalysts on a laboratory scale, as previously

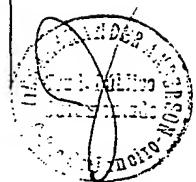


**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

described herein. -----

----- The results of the evaluation were arrived at with the aid of data from runs with different catalyst/oil ratios (ranging from 3 to 10) of the samples shown under Example 3 and after severe deactivation under two conditions: a) absence of vanadium, and b) presence of a vanadium source. -----

----- Table 5 shows the results of the catalytic evaluation of the samples after severe deactivation in the absence of a vanadium source. Only the 75%P1 + 25%P2 catalytic compound was evaluated in the absence of vanadium and compared with Ref.1 -----

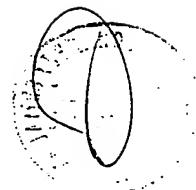


**James Alexander Anderson**  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

Table 5

Sample	REF1	75% P1 25% p2)
Cat/oil ratio	7.0	7.0
CONVERSION (% by weight)	59.7	62.0
Iso-CONVERSION (% by weight)	60	60
Fuel gas, % by weight	1.7	2.0
Hydrogen, % by weight	0.03	0.04
Coke, % by weight	4.4	4.7
LPG, % by weight	12.9	13.4
Propylene, % by weight	3.5	3.3
Gasoline, % by weight	41.0	40.0
Light recycle oil (LCO)	14.1	12.6
Residue, % by weight	25.9	27.4
Delta coke	0.60	0.80
Iso-COKE (% by weight)	4.5	4.5
CONVERSION, % by weight	60.3	59.4
Gasoline, % by weight	41.0	40.0
Residue, % by weight	25.5	27.9

----- Results under Table 5 for catalytic evaluation after severe disactivation with steam and in the absence of a vanadium source were not significantly different from the multiparticulated compound sample of this invention compared with the reference sample (REF.1). It might be said merely that the



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

multiparticulated compound sample prepared according to this invention was slightly more active than the reference sample and that it produced a little more coke; in the iso-coke evaluation it can even be said that the samples are practically equivalent. -----

----- Hence evaluation in the presence of vanadium is fundamental if a better understanding of the multiparticulated catalytic compounds prepared according to this invention is to be had. -----

----- For this evaluation in the presence of vanadium, samples (REF.1 and the catalytic compounds) were disactivated in the presence of steam, together with a source of vanadium, at a rate of 75% catalysts and 25% vanadium source, in the same way as in Sample 3. The samples were then evaluated catalytically at different catalyst/oil ratios (ranging from 3 to 10) in the laboratory evaluation unit (ACE). -----

--The results of the evaluation are shown in Table 6.-

-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

Table 6

Sample	REF1 + FV	(75% P1 25% P2) + FV	75% P1 25% P3) + FV
Cat/oil ratio	5.0	5.0	5.0
CONVERSION (% by weight)	40.0	48.9	48.0
Iso-CONVERSION (% by weight)	48.0	48.0	48.0
Fuel gas, % by weight	1.9	2.1	2.0
Hydrogen, % by weight	0.27	0.29	0.21
Coke, % by weight	6.0	5.5	5.0
LPG, % by weight	7.6	7.8	8.3
Propylene, % by weight	2.2	2.2	2.3
Gasoline, % by weight	32.5	32.6	32.7
Light recycle oil (LCO)	15.8	16.9	15.9
Residue, % by weight	36.2	35.1	36.1
Delta coke	0.7	1.2	1.0
Iso-COKE (% by weight)	5.5	5.5	5.5
CONVERSION, % by weight	45.8	47.8	50.0
Gasoline, % by weight	31.3	32.5	33.8
Residue, % by weight	38.1	35.2	34.5

----- Results under Table 6 bear witness quite clearly to the better performance of the catalyst in the presence of vanadium for the multiparticulated catalytic compounds of this invention, in relation to the industrial catalyst sample used as reference. -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- The conversion increase noticed, at the same catalyst/oil ratio, was quite significant and is in line with the improved retention of textural properties of the multiparticulated catalytic compounds of this invention in the presence of vanadium, as shown in Table 3. -----

----- The multiparticulated catalytic compounds of the present invention also displayed a better conversion of bottoms (LCO/residue ratio) while maintaining LPG and gasoline selectivity. -----

----- The catalytic compound prepared with the P3 particle (impregnated with rare earths) exhibited a further improvement as regards selectivity to coke and hydrogen, in terms of a drop in the dehydrogenating properties of the vanadium, due to the presence of rare earths. -----

----- It should be noted that the effect arrived at by the multiparticulated catalytic compounds of the present invention is due to the singular characteristic of its porosity/accessibility to vanadium compounds, thereby enabling the latter to be preferentially attracted by such particles, thus ensuring maintenance of the selectivity and activity of the zeolites present in the other particles of the catalytic compound. It will be obvious to those specializing in the field of the preparation of

RECEIVED  
JULY 1 2002  
U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
CARRIE B. HARRIS  
EXAMINER  
ART UNIT 1730  
TELE 703-305-3500  
FAX 703-305-4240

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

catalysts that different effects can be arrived at by varying the proportions and arrangements of each particle of the catalytic compound, according to this invention. -----

-----EXAMPLE 5-----

----- The purpose of this Example is to show the importance of the different porosities of the particles present in the catalytic compounds in the passivating/capture of vanadium. -----

----- Samples prepared according to the basic process described in Example 1 were used, plus an FCC conventional catalyst sample used in the processing of heavy feeds (CAT.-1): -----

- A50 - particle with 25% by weight of silica matrix, 50% by weight of active alumina and the remainder kaolin, with porosity increased through use of porogenic agent. -----

- A30 - the same as above, but with 30% by weight of alumina. -----

- AR - particle of the same composition as in sample A50, but without use of porogenic agent. -----

- ZR - particle with 50% by weight of type Y zeolite, 25% by weight of silica matrix and the remainder kaolin -----

- CAT-1 particle with 35% by weight of type Y zeolite exchanged with rare earths, 10% by weight of alumina,



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

silica matrix and the remainder kaolin -----  
-----The A50 and A30 particles were prepared by exactly the same procedure as that for the AR particle, according to Example 1, but plus what was learned from Brazilian application for PI 9704925-5 A where a solution of a soluble (saccharose) porogenic agent was mixed with the forerunner particle suspension at the end of stage (a), which led to particles with 20% by weight of saccharose as the dry base of the product. Particle A30 was prepared with a correspondingly less quantity of alumina (30% by weight), the remainder being kaolin. -----  
----- Volumes of the pores of these samples were arrived at by adsorption of nitrogen and are given in Table 7. -----

Table 7

Sample	Volume of Pores
	20-200 A (mL/g)
AR	0.123
A30	0.179
A50	0.196
CAT-1	0.061

----- Table 7 shows the great difference in volume of pores between particles prepared according to this invention and a typical FCC catalyst; of such

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

particles those prepared according to PI 9704925-5 A display the biggest volume of pores within the desired range thereof. -----

----- To enable a segregated analysis to be made of vanadium contents, samples A50, A30 and AR were sieved and only a fraction retained above 270 mesh (>53 microns) was used; samples ZR and CAT-1 were also sieved and only a fraction thereof less than 325 mesh (<43 microns) was used for the test. -----

----- In order to be used as the vanadium source sample CAT-1 was impregnated with 2% by weight of vanadium as described in Example 3. This sample, rich in vanadium, was also sieved and the fraction thereof used was merely that of less than 325 mesh (<43 microns). This sample was named FV (vanadium source)

----- The particles described above were mixed in different proportions, as referred to in Table 8, and subjected to a severe disactivation process with 100% steam and 788° C, for 5 hours, in a fixed bed. During said process the vanadium deposited on the FV particle (vanadium source) becomes volatile and migrates to the other particles of the catalytic compound because of the effects of the temperature and the steam. -----

----- Table 8 shows the results arrived at after sieving the catalytic compounds in order to separate the A50, A30 and AR particles from the type ZT,CAT-1



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

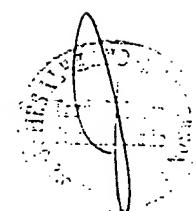
and FV type particles , and all of them the analysis for vanadium done by X-ray fluorescence. -----

TABLE 8

CATALYTIC COMPOUND			V CAPTURED
37.5%	37.5%	25%	PPM
>270 MESH	>325 MESH	>325 MESH	270 MESH
AR	ZR	FV	3000
A50	ZR	FV	5600
A30	ZR	FV	4200
25%	50%	25%	ppm
>270 mesh	<325 mesh	<325 mesh	>270 mesh
AR	CAT-1	FV	4600
A50	CAT-1	FV	6000

----- Results under Table 8 show that particle A50 has greater capacity to capture vanadium, thereby confirming the expected trend, due to the fact that this particle has a greater volume of pores in the 20 to 200 Å diameter range of pores ;its pore volume is about 200% higher than the pore volume of CAT-1,which leads to a better capture of vanadium by particle A50 compared with that of particle AR whose pore volume lies within the same range that is about 100% higher then the CAT-1 pore volume. -----

----- The same comparison applies to particle A30. In spite of its smaller alumina content this



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

particle is also able to hold more vanadium than the AR particle. This is because of the higher volume of pores between 20 to 200 Å of particle A 30, secured during the preparation stage: about 190% more than volume of pores of the typical catalyst (CAT-1) -----

----- These figures bear out the suppositions of the inventors that the multiparticulated catalytic compounds of this invention should be prepared with particles of different porosities and in such a way that the volume of pores between 20 to 200 Å of the particle with the greatest volume of pores shall be 50% to 500%, preferably 100 to 300% more than the volume of pores in the same range in other particles that are part of the multiparticulated catalytic compound. -----

----- The better capture of vanadium by the particle prepared with the highest volume of pores in the 20-200 Å range ensures greater protection to the zeolite present in the other particles and, consequently, a longer useful life of the catalytic compound in the selective cracking of heavy hydrocarbon feeds. -----

-----EXAMPLE 6-----

----- The purpose of this Example is to do away with any doubts as to the capacity of type A50 and A30 particles prepared according to Example 1 to capture



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

vanadium, since under Example 5 it may have been mistakenly thought that the capture of vanadium by type A50 and A30 particles might be in terms of the size of the particles and not in terms of their greater volume of 20 to 200 Å pores. -----

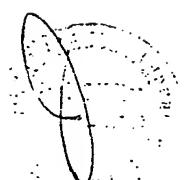
----- Table 9 shows the results of vanadium capture upon type A50 and type ZR particles, both already described under Example 5. The samples were sieved and two fractions thereof separated for this experiment, namely, one of >270 mesh and one of <325 mesh, in a way like that employed for samples under Example 5. -

----- The catalytic compounds were prepared as in Example 5 and the samples underwent disactivation with steam in order to bring about the migration of the vanadium. -----

TABLE 9

CATALYTIC COMPOUND			V CAPTURED
37.5%	37.5%	25%	PPM
>270 MESH	<325 MESH	<325 MESH	>270 MESH
a) ZR	ZR	FV	2800
b) A50	A50	FV	4800
c) ZR	A50	FV	1100
d) A50	ZR	FV	5600

----- Results under Table 9 show clearly the effect of particle A50 in the capture of vanadium. Such effect is to be noticed principally in the case of



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

compound (a) prepared with ZR, in two grain sizes, and in the case of compound (c) with A50 in the <325 mesh particle: in the first case, without the protection of the particle with the suitable porosity the zeolite captures more than twice the quantity of vanadium than in the case of compound (c). -----

----- It is therefore quite evident that particles of 20 to 200 Å porosity are suitable for the capture of vanadium and because of this, one can expect the beneficial effect of such particles in the catalytic compounds used in FCC units according to the present invention. -----

-----EXAMPLE 7-----

----- This Example shows a further effect of the use of the multiparticulated catalytic compound, prepared according to Example 1, which is that of the wider specific retention area of said catalytic compound in the presence of vanadium and after disactivation with steam. The specific retention area after disactivation with steam, in the presence of vanadium, serves to show the higher resistance of the catalytic compound to vanadium, and consequently better conversion and selectivity yields in the plant. -----

----- The particles used to prepare the catalytic compounds in this Example are made up as shown and were prepared according to the basic process referred



James Alexander Anderson  
Tradutor P<sup>ú</sup>bl<sup>ic</sup>o Juramentado  
Official Translator

to in Example 1: -----

- A30 - a particle with 30% by weight of active alumina, silica matrix and the remainder kaolin, where porosity is raised through the use of a porogenic agent. -----

. CAT-2 - 45% Y zeolite, ultrastabilized and exchanged for 3% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silica matrix, alumina, and the rest kaolin. -----

- CAT-3 - 35% Y zeolite, ultrastabilized and exchanged for 12% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silica matrix, alumina and the rest kaolin. -----

----- Arrangement of samples CAT-2 and CAT-3 are those usually found in FCC conventional catalysts. ---

----- The catalytic compounds shown in Table 10 were prepared so as to have approximately the same composition as that of CAT-3; for such purpose particle A30 was impregnated with 11% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in one instance and with 11% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in another, in order to check on the use of this rare earth oxide particularly. -----

----- The vanadium source was the same as that used in Example 2. After preparing the catalytic compound in the proportions referred to in Table 10, they underwent rigorous disactivation in the presence of 100% of steam in the same way as under Example 2. -----

----- Sample CAT-3 was used in its pure state, as a



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

reference representing a monoparticulated conventional system. -----

----- The specific areas of the samples were conceived according to the BET method, already described herein, and the percentage of retention was calculated in terms of the specific area measurements, before and after disactivation with steam. Table 10 shows the results -----

TABLE 10

CATALYTIC COMPOUND			AREA	RETENTION
			$\text{M}^2/\text{g}$	%
58.2%	16.8%	25%		
CAT-2	A30 + 11% $\text{RE}_2\text{O}_3$	FV	123	43
CAT-2	A30 + 11% $\text{La}_2\text{O}_3$	FV	129	45
CAT-3		FV	102	36

Results of Table 10 serve to clearly show a greater retention of area for the catalytic compounds prepared with the 20 to 200 Å porosity particle, according to the present invention. This means that the use of this particle is providing greater resistance to vanadium for the catalytic compound and that the zeolite present in the other particle will be more available for cracking reactions, without loss of activity or selectivity. -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

-----EXAMPLE 8-----

----- This example shows another form of this invention, for the preparation of particles with porosity within the desired range (20 to 200 Å) -----

----- In this Example the proper porosity claimed under this invention is arrived at through use of a silica hydrosol particle size of which is greater than that secured by neutralization with acid, for example, the silica hydrosols obtained by ionic exchange with sodium silicate in a cation exchanging resin. A way of preparing silica hydrosol through ionic exchange is dealt with in US3,649,556 patent. -----

----- Once silica hydrosol has been prepared by ionic exchange in the exchanging resin, the sequence of preparation follows the same plan as under Example 1.-----

----- Thus, in this Example the following samples were used. -----

-B20 - a particle with 20% by weight of boehmitic alumina, 5%  $RE_2O_3$  by weight, through impregnation, 5% by weight of silica matrix by ionic exchange, and the rest kaolin.-----

-CAT-2 - 45% Y zeolite, ultrastabilized and exchanged for 3%  $RE_2O_3$ , silica matrix, alumina, and the rest kaolin.-----

CAT-4 - 35% Y zeolite, ultrastabilized and exchanged for 6%  $RE_2O_3$ , silica matrix, alumina, and the rest



James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

kaolin. -----

----- In order to evaluate vanadium capture by the catalytic compounds prepared with the B20 particle, the particles were sieved in order to segregate fractions of different sizes (>270 mesh and <325 mesh) in a way like that described under Example 2. -----

----- The source of vanadium (FV) was the same as that used in Example 2; only the fraction less than 325 mesh (< 43 microns) was used. -----

----- After preparation of the multiparticulated compounds, in the proportions shown under Table 11, they underwent severe disactivation in the presence of 100% of steam, as in Example 2. Analysis of the vanadium in the segregated particles was done by X-rays fluorescence. -----

-----Table 11-----

CATALYTIC COMPOUND			V CAPTURED PPM
>270 mesh	<325 mesh	<325 mesh	>270 mesh
19% CAT-2	56% CAT-2	25%FV	2600
56% CAT-2	19% (B20+ 5%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25%FV	2000
19% (B 20 + 5%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	56% CAT-2	25%FV	4000

----- Table 11 results serve to clearly show the

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

better capture of vanadium by particle B20 impregnated with 5% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.-----

----- Figure 2 shows distribution of pores in particle B20 and in catalyst CAT-2, secured by adsorption of nitrogen, in which the larger volume B20 particle pores in the 20 o 200 Å pore diameter range is clearly seen in connection with the CAT-2 catalyst. The volume of B20 particle pores between 20 to 200 Å was 0.153 mL/g, while the volume of CAT-2 pores in the same range was 0.059 mL/g, leading to a pore volume for particle B20 about 160% greater than the CAT-2 pore volume.-----

----- This Figure serves to show quite well the concept of porosity in connection with particles prepared to make up a multiparticulated catalytic compound as referred to and claimed under this invention.-----

-----EXAMPLE 9-----

----- The purpose of this Example is to evaluate the catalytic activity of the multiparticulated catalytic compound of Example 8 under this invention, by means of a microactivity evaluation test used to assess the FCC catalysts at laboratory scale as previously described herein.-----

----- The results of the evaluation were arrived at from the figures for the runs under different



**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

catalyst/oil ratios (range of 3 to 10) for samples shown in Example 8 and after severe deactivation in the presence of a source of vanadium. -----

----- In order to evaluate in the presence of vanadium, the samples (CAT-4 and the catalytic compound) were disactivated in the presence of steam together with the source of vanadium, at a rate of 75% catalyst and 25% vanadium source, in the same way as under Example 3. The samples were then evaluated catalytically at different catalyst/oil ratios (within a 3 to 10 range) in the laboratory evaluation plant (ACE). -----

----- Table 12 shows the results of the catalytic evaluation.-----



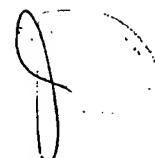
James Alexander Anderson  
 Tradutor Público Juramentado  
 Official Translator

Table 12

Sample	CAT-4 +FV	(CAT-2+B20+5% RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FV)
Cat/oil ratio	5.0	5.0
CONVERSION (% by weight)	56.5	64.0
Iso-CONVERSION (% by weight)	60.0	60.0
Fuel gas, % by weight	2.4	2.2
Hydrogen, % by weight	0.47	0.31
Coke, % by weight	4.6A	3.2
LPG, % by weight	8.0	8.1
Propylene, % by weight	2.4	2.5
Gasoline, % by weight	45.0	46.5
Light recycle oil	18.8	18.8
Residue, % by weight	21.2	23.2
Delta coke	0.87	0.71
Iso-COKE (% by weight)	4.0	4.0
CONVERSION, % by weight	51.8	66.8
Gasoline, % by weight	39.6	49.9
Residue, % by weight	29.8	17.1

----- The results from Table 12 show better performance of the multiparticulated catalytic compound of this invention in relation to the typical FCC catalyst (CAT-4) in the evaluation of activity in the presence of vanadium. -----

----- The catalytic compound with the same chemical



**James Alexander Anderson**  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

composition as CAT-4 (CAT-2 + B20 + 5% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) displayed better performance as regards CAT-4, particularly as regards gasoline and the considerable drop in delta coke and residue, thereby bearing out the good performance of multiparticulated catalytic compounds of this invention in the cracking of heavy hydrocarbon feeds, in the presence of vanadium, in fluid catalytic cracking processes (FCC) -----



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

----- CLAIMS -----

1. Multiparticulated catalytic compounds for the fluid catalytic cracking of heavy hydrocarbon feeds with a high content of contaminants, in the fluid cracking process (FCC), whereby at least one of the particles of said catalytic compounds has a greater pore volume in the 20 to 200 Å range of pore diameters than the other component particles of the compound. -----
2. Multiparticulated catalytic compounds as per claim 1, whereby at least one of the particles of said catalytic compounds has a pore volume in the 20 to 200 Å diameter range, 50 to 500% more than the volume of pores within the same range for the other particles of the compound, preferably about 100 to 300% greater. -----
3. Multiparticulated catalytic compounds as per claim 1 and 2, whereby the volume of pores of the particle with the greatest volume of pores of said catalytic compounds lies between 0.1 to 0.4 mL/g, preferably between 0.1 to 0.2mL/g. -----
4. Multiparticulated catalytic compounds according to claims 1,2 and 3 whereby all particles of said catalytic compounds are active in the catalytic cracking process. -----
5. Multiparticulated catalytic compounds according to



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

claims 1,2 and 3 and 4 whereby all particles of said catalytic compounds consist of a hydrosol of inorganic oxide, a clay, molecular sieves, aluminas and also metal passivators. -----

6. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the hydrosol is a hydrosol of silica prepared by the neutralization of sodium silicate with a mineral acid. -----
7. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the hydrosol is a hydrosol of silica prepared by the ionic exchange of sodium silicate in a cation exchange resin. -----
8. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the hydrosol is a hydrosol of aluminum prepared by the acid hydrolysis of a basic aluminum salt. -----
9. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the clay is a kaolin, size of the particles whereof is less than 5 microns in diameter, added as a powder or an aqueous suspension. -----
10. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the molecular sieve is a Y type ultrastabilized zeolite. -----
11. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the molecular sieve is a ZSM-5



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

type of zeolite.-----

12. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the molecular sieve is a SAPO type silicoalumino-phosphate.-----

13. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby the molecular sieve is an alluminophosphate (ALPO) -----

14. Multiparticulated catalytic compounds according to claims 5, 10, 11, 12 and 13 whereby the molecular sieve is further exchanged for rare earths -----

15. Multiparticulated catalytic compounds according to claims 5, 10, 11, 12 and 13 and 14 whereby the content of rare earth is between 0 to 15% by weight of the zeolite.-----

16. Multiparticulated catalytic compounds according to claims 5 whereby the alumina is a boehmite type of aluminum hydroxide.-----

17. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 5 whereby at least one of the particles of said catalytic compounds was prepared in the presence of a soluble porogenic agent. -----

18. Multiparticulated catalytic compounds according to claim 17 whereby the porogenic agent is a soluble carbohydrate.-----

19. Multiparticulated catalytic compounds according to claims 18 whereby the soluble carbohydrate is

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

saccharose, maltose, chelobiose, lactose, glucose and fructose. -----

20. Fluid catalytic cracking process (FCC) to convert heavy hydrocarbon feeds with a high content of contaminating metals, in the absence of added hydrogen and under catalytic cracking conditions, in that it is done in the presence of multiparticulated catalytic compounds whereof at least one of the particles has a greatest pore volume in the 20 to 200 Å pore diameter range than any of the other component particles thereof. -----

21. Fluid catalytic cracking process (FCC) according to claim 20 whereby pore volume in the 20 to 200 Å pore diameter range of the particle with the most pores is 50 to 500% more than the pore volume in the same range of the other particles, preferably about 100 to 300% greater. -----

22. Fluid catalytic cracking process (FCC) according to claim 20 and 21 whereby pore volume in the 20 to 200 Å pore diameter range of the particle with the most pores in the catalytic compounds is between 0.1 to 0.4 mL/g, preferably from 0.1 to 0.2 mL/g. -----

23. Fluid catalytic cracking process (FCC) according to claim 20 and 21 and 22 whereby particle of said catalytic compound consists of a hydrosol of inorganic oxide, a clay, molecular sieves, alumina and also



James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

metal passivators. -----

24. Fluid catalytic cracking process (FCC) according to claim 20 and 21 and 22 and 23 whereby at least one of the particles of said catalytic compounds was prepared in the presence of a soluble porogenic agent.

25. Fluid catalytic cracking process (FCC) according to claim 24 whereby the porogenic agent is a soluble carbohydrate. -----

26. Use of multiparticulated catalytic compounds according to claims 1,2,3,4,5, 6 7,8 9, 10,11,12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 and 19 in fluid catalytic cracking processes (FCC) for the conversion of heavy hydrocarbon feeds with high contents of contaminating metals. -----

(Translator's note: there followed figures 1 and 2 which are graphs of pore diameters (D) in angstroms against dV/dLogD) -----

-----ABSTRACT-----

"MULTIPARTICULATED CATALYTIC COMPOUNDS FOR FLUID CATALYTIC CRACKING (FCC), FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS (FCF) AND USE THEREOF. -----

----- Multiparticulated catalytic compounds are dealt with for the cracking of heavy hydrocarbon feeds with high contents of contaminating metals in fluid catalytic cracking processes (FCC), where all the

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Official Translator

particles are active in the cracking process, where at least one of the particles has a greater pore volume in the 20 to 200A pore diameter range than the other component particles, so as to preferentially capture the contaminating metals. -----

----- A fluid catalytic cracking process (FCC) is also described which makes use of mutiparticulated catalytic compounds where at least one of the particles has an enhanced pore architecture for the capture of contaminating metals. -----

-----  
(On the back of every page the following was printed in:) NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY, I HEREBY CERTIFY that this one photocopy is a faithful reproduction of the document filed hereat. -----

Rio de Janeiro, March 11, 2002 -----

----- (signed) illegible -----

----- GLORIA REGINA COSTA -----

----- Head of NUCAD -----

----- Lic. 00449119 -----

-----  
I hereby declare that the foregoing is a true translation of the original matter written in Portuguese. -----

----- Rio de Janeiro, March 25, 2002 -----

James Alexander Anderson  
Tradutor Público Juramentado  
Rua Prof. João Felipe, 81  
Rio de Janeiro - RJ.  
Tel. 252-1405 - 507-3743

Protocolo

002047

Número (21)

**DEPÓSITO**Pedido de Patente ou de  
Certificado de Adição**PI0100680-0**

depósito

/ /

(Número e data de depósito)

**Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

1.2 Qualificação: INDUSTRIA

1.3 CNPJ/CPF 33.000.167/0819-42

1.4 Endereço completo: Av. República do Chile, 65 Centro Rio de Janeiro RJ BRASIL

1.5 Telefone: 3865-6020

FAX : 3865-6794

 continua em folha anexa**2. Natureza:** 2.1 Invenção  2.1.1 Certificado de Adição  2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: INVENÇÃO

**3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**

COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS MULTIPARTICULADAS PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC), PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC) E USO DAS MESMAS

 continua em folha anexa**4. Pedido de Divisão do pedido nº.**

, de / /

**5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:**

Nº de depósito

Data de Depósito / /

(66)

**6. Prioridade - O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):**

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito
		/ /
		/ /
		/ /

 continua em folha anexa

7. **Inventor (72):**

( ) Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s) (art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1. Nome: LAM YIU LAU

7.2. Qualificação: QUÍMICO

7.3. Endereço: RUA PROFESSOR ÁLVARO RODRIGUES, 355, AP. 902 BOTAFOGO RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

7.4. CEP: 22280-040

7.5. Telefone 3865-6636

continua em folha anexa

8. **Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:**

em anexo

9. **Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):**

(art. 12 da LPI e item 2 do ato Normativo nº 127/97:

em anexo

10. **Procurador (74):**

10.1. Nome e CPF/CGC: ANTONIO CLÁUDIO CORREA MEYER SANT'ANNA

098.506.001-87

10.2. Endereço CIDADE UNIVERSITÁRIA, QUADRA 7, ILHA DO FUNDÃO RIO DE JANEIRO RJ

10.3. CEP: 21949-900 10.4. Telefone 3865-6108

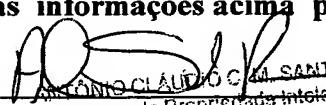
11. **Documentos anexados** (assinale e indique também o número de folhas):  
(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	40 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.2 Procuração	2 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	4 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de prioridade	0 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	0 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
	11.9 Outros (especificar):				0 fls.
	11.10 Total de folhas anexadas:				50 fls.

12. **Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras**

20/02/2001

Local e Data

  
ANTONIO CLÁUDIO C. M. SANT'ANNA  
Gerente de Propriedade Intelectual  
Petrobras

## ANEXO DE INVENTORES

### Título: COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS MULTIPARTICULADAS PARA CRAQUEAMENTO

Página: 1

Nome: ANSELMO DA SILVA SANTOS

Qualificação: TÉCNICO EM QUÍMICA

Endereço: AVENIDA HUM, QUADRA 7 ILHA DO FUNDÃO RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

Cep: 21949-900 Telefone: 3865-6632

Nac: BRASILEIRA

Dt. Nasc.: / /

Cpf: 782.478.297-20

Nome: RODOLFO EUGÊNIO RONCOLATTO

Qualificação: ENGENHEIRO

Endereço: AVENIDA HUM, QUADRA 7 ILHA DO FUNDÃO RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

Cep: 21949-900 Telefone: 3865-6636

Nac: BRASILEIRA

Dt. Nasc.: / /

Cpf: 025.040.388-95

Nome: MARCELO ANDRÉ TOREM

Qualificação: ENGENHEIRO QUÍMICO

Endereço: RUA AIRES SALDANHA, 66, AP. 1201 COPACABANA RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

Cep: Telefone: 3865-6623

Nac: BRASILERIA

Dt. Nasc.: / /

Cpf: 11.101.777-34

Nome: EDISSON MORGADO JUNIOR

Qualificação: QUÍMICO

Endereço: RUA CORAÇÃO DE MARIA, 72, BLOCO 1, AP. 602 MEIER RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

Cep: Telefone: 3865-6718

Nac: BRASILEIRA

Dt. Nasc.: / /

Cpf: 671.664.157-20

## **COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS MULTIPARTICULADAS PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC), PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC) E USO DAS MESMAS" CAMPO DA INVENÇÃO**

5 A presente invenção diz respeito a composições catalíticas multiparticuladas para craqueamento catalítico fluido (FCC) de hidrocarbonetos pesados em processo de craqueamento catalítico fluido (FCC). Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a composições catalíticas multiparticuladas nas quais a textura e a  
10) composição química de cada partícula é ajustada de modo a que as composições catalíticas multiparticuladas apresentem um desempenho aperfeiçoado para a passivação/captura de metais danosos ao catalisador de craqueamento fluido.

### **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

15 O craqueamento catalítico fluido (FCC) é um processo extremamente importante para a obtenção de derivados nobres de petróleo, como a gasolina, o diesel e o gás liquefeito de petróleo (GLP).

Apesar dos mais de 50 anos de existência do processo de FCC, procuram-se continuamente técnicas que possam aperfeiçoar o processo, aumentando a produção de derivados de maior valor agregado. De modo geral, pode-se dizer que o objetivo principal dos processos de FCC é a maximização da produção de derivados de maior valor.

Uma das formas de maximização do processo de FCC tem sido a busca da adequação dos catalisadores zeolíticos às cargas processadas  
25 nestas unidades.

As cargas mais comumente submetidas ao processo de FCC são, em geral, aquelas correntes de refinarias de petróleo provenientes de cortes laterais de torres de vácuo, denominadas gasóleo pesado de vácuo (GOP), ou mais pesadas que a anterior, provenientes do fundo de torres

atmosféricas, denominadas de resíduo atmosférico (RAT) ou, ainda, mistura destas correntes.

Os catalisadores atualmente utilizados nas unidades de FCC são catalisadores zeolíticos de última geração, capazes de craquear as cargas acima descritas de modo seletivo, ou seja, com altos rendimentos em gasolina e GLP e baixa produção de coque e gás combustível, considerados produtos indesejáveis.

Em algumas refinarias, um dos objetivos é a utilização de resíduos de destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV) como carga predominante das unidades de FCC. Estes resíduos de difícil craqueamento apresentam, além dos hidrocarbonetos com peso molecular mais alto, teores de metais contaminantes (vanádio, níquel, ferro) em quantidades bem mais elevadas do que as habitualmente encontradas nas outras cargas, exigindo maior resistência dos catalisadores a estes contaminantes.

Por exemplo, uma carga de hidrocarbonetos comumente empregada nas unidades de FCC é o gasóleo pesado de vácuo (GOP) que, dependendo da origem do petróleo, pode apresentar teores de metais em torno 1 a 4 ppm. Já um resíduo como um RAT de origem brasileira (Bacia de Campos) pode chegar a apresentar teores de metal da ordem de 30 ppm, exigindo catalisadores bem mais resistentes a metais.

Na busca da adequação dos catalisadores zeolíticos às cargas atualmente processadas nas refinarias, tem-se procurado catalisadores zeolíticos de última geração que apresentem em sua composição teores elevados de aluminosilicatos cristalinos – as zeólicas, responsáveis pela maior atividade e seletividade do catalisador, associados a outros componentes como as matrizes ativas para o craqueamento das moléculas mais pesadas, e ainda a outros componentes que conferem ao catalisador propriedades igualmente importantes, como a resistência mecânica e a resistência a metais como sódio, vanádio, níquel e ferro, reconhecidamente

prejudiciais à zeólita e à sua atividade catalítica.

Normalmente, estes componentes são incorporados e misturados para a formação da partícula de catalisador através de processos de preparação já amplamente divulgados na literatura especializada e de 5 patentes.

Assim, de um modo bastante simplificado podemos descrever a preparação de um catalisador zeolítico de FCC através das seguintes etapas:

- formação de um hidrossol de óxido inorgânico, em pH e temperatura controlados;
- adição de uma argila, em pó ou em suspensão, ao hidrossol de óxido inorgânico;
- adição das outras suspensões dos materiais componentes do catalisador zeolítico tais como as zeólitas de vários tipos como, por exemplo, a zeólita do tipo Y, opcionalmente trocadas com óxidos de terras-raras, e opcionalmente ultraestabilizadas, alúminas e outros ingredientes como os 15 passivadores de metais;
- secagem da suspensão precursora do catalisador em secador-atomizador ("spray-dryer") resultando na obtenção de microesferas de catalisador zeolítico;
- e, opcionalmente, lavagem e secagem final do catalisador zeolítico assim obtido.

Desta forma, um catalisador zeolítico pode apresentar em sua composição um hidrossol de óxido inorgânico, uma argila, zeólitas, alúminas 25 e outros componentes que conferem características especiais ao catalisador zeolítico como os passivadores de metais.

Passivadores ou capturadores de metais são materiais adicionados aos catalisadores zeolíticos de craqueamento fluido com a finalidade de proteger a zeólita da ação nociva dos metais pesados presentes nas cargas

utilizadas nas unidades industriais de craqueamento catalítico fluido. Em especial são nocivos o níquel e o vanádio, especialmente este último que ataca a zeólita presente no catalisador diminuindo a conversão do catalisador.

5 Muitos tipos de passivadores ou de capturadores de metais têm sido desenvolvidos pelos fabricantes de catalisadores zeolíticos. De modo geral, os passivadores ou capturadores de metais podem conter metais alcalino-terrosos como magnésio, cálcio e bário, ou algumas argilas ricas em terras-raras. Os passivadores ou capturadores de metais são incorporados ao catalisador zeolítico em pequenas quantidades, na forma de uma suspensão que é adicionada à mistura de hidrossol de óxido inorgânico, argila, zeólita e alumina durante o processo de preparação do catalisador.

15 A incorporação de um componente para a passivação de vanádio ao processo de preparação do catalisador de FCC pode, entretanto, trazer alguns problemas de ordem prática para o fabricante e o usuário de catalisador de FCC.

20 Um dos problemas mais comuns é a diminuição da resistência mecânica do catalisador pela adição do componente de passivação, principalmente quando este é um composto mineral fibroso ou de granulometria maior do que a desejada para a perfeita incorporação ao catalisador. Além disto, minerais comumente trazem em sua composição química outros metais que podem ser deletérios para o componente principal do catalisador, a zeólita.

25 Devido a isto, muitos fabricantes de catalisador optaram pela utilização dos passivadores/capturadores de metais como aditivos, ou seja, uma partícula sem atividade catalítica em cuja composição prevaleceria o componente com a atribuição específica de passivar/capturar os metais prejudiciais à zeólita. Este aditivo, com o mesmo formato (microesferas) do catalisador zeolítico propriamente dito, é adicionado ao inventário do

catalisador em quantidades que variam entre 2 a 10% em peso do catalisador, podendo ser dosado de modo a manter o nível desejado para cada operação, mesmo que ocorram mudanças nas características da carga processada.

5 A patente americana US 4.988.654 ensina o uso de um sistema de catalisador e aditivo no qual o catalisador contém a zeólita seletiva para o craqueamento (zeólita Y) e o aditivo, um material contendo cálcio ou magnésio que é responsável pela passivação especialmente de vanádio. Os materiais citados como passíveis de utilização são a dolomita e a sepiolita e as quantidades recomendadas do aditivo variam entre 2 a 50% em peso do inventário do catalisador, mais especificamente, entre 5 a 10% em peso.

10 A patente americana US 4.920.087 ensina o uso de um aditivo contendo um metal alcalino-terroso (Mg), tendo como características um volume de poros intrapartículas de, no mínimo, 0,1 cm<sup>3</sup>/g em especial na faixa de volume de poros entre 200 – 10000 Å de diâmetro e um diâmetro médio de poros maior do que 600 Å. Também de acordo com os ensinamentos desta patente americana, o composto contendo magnésio pode ser, opcionalmente, incorporado na mesma partícula que contém a zeólita responsável pela atividade de craqueamento.

15 Ainda dentro desta linha de aditivos para catalisadores de craqueamento catalítico encontram-se as patentes americanas US 5.174.890 (sepiolita e atalpugita) e US 4.717.461 (dolomita); a patente US 5.965.474 apresenta um material cristalino com alta porosidade associado a metais alcalino-terrosos (Ca e Mg) e/ou a um metal terra-rara (La) como aditivo para a captura de vanádio e a patente US 5.248.642 ensina a preparação de um aditivo para capturar vanádio à base de uma matriz de metacaulim lixiviado com ácido e combinado a um composto contendo lantânio.

20 A literatura científica forneceu as bases para a compreensão do

mecanismo de ação dos compostos passivadores / capturadores de vanádio.

M.Occelli e J.M.Stencel, *in "Characterization of Dual-Function Cracking Catalyst Mixtures: Effects of Sepiolite Addition on Metal Passivation"*, American Symposium Series 375, páginas 195-214 (1988), demonstraram, através de experiências com transporte de metais e análise química, que a alta tolerância a vanádio observada nos catalisadores que são usados juntamente com os aditivos contendo passivadores/capturadores para vanádio pode ser explicada pelo transporte de formas voláteis de vanádio do catalisador para o diluente (aditivo) onde o vanádio é irreversivelmente adsorvido e capturado.

R.F.Wormsbecher e colaboradores, *in "Journal of Catalysis"* 100, páginas 130-137 (1986), já haviam demonstrado que o vanádio que se deposita no catalisador de craqueamento pode migrar durante a etapa de regeneração do catalisador, geralmente realizada em presença de oxigênio, vapor e altas temperaturas (cerca de 600-800°C). Também foi proposto que o vanádio estaria presente no regenerador da unidade de FCC como ácido vanádico ( $H_3VO_4$ ), o que justificaria a escolha de compostos alcalino-terrosos como passivadores/capturadores.

Os seguintes fatores podem explicar o sucesso dos aditivos para a captura do vanádio presente nas cargas de hidrocarbonetos pesados:

- a afinidade dos compostos presentes nos aditivos pelas espécies ácidas de vanádio formadas durante a etapa de regeneração na unidade de FCC;
- a pouca ou nenhuma influência sobre os centros catalíticos ativos do catalisador de FCC, não interferindo nas reações de craqueamento;
- a possibilidade de dosagem das quantidades de aditivo ao inventário do catalisador, de modo a otimizar o seu consumo em função dos teores de metais na carga.

Entretanto, alguns aspectos pouco atraentes quanto ao uso de aditivos para a passivação de vanádio também são conhecidos dos refinadores:

- 5 - a presença de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) na atmosfera do regenerador pode interferir bastante no desempenho do aditivo pois estes óxidos competem com o vanádio pelos centros de caráter fortemente básicos geralmente empregados nos aditivos;
- 10 - o uso de aditivos – que não apresentam atividade catalítica para o craqueamento catalítico – conduz à diluição do inventário do catalisador na unidade;
- 15 - o custo deste aditivos, normalmente bem maior do que o custo do catalisador de craqueamento.

Portanto, a questão do uso de passivadores/capturadores de metais em unidades de FCC que processam cargas de hidrocarbonetos pesados com alto teor de metais contaminantes ainda não está perfeitamente solucionada e nem se apresenta como a solução mais viável e interessante do ponto de vista econômico para o refinador.

Apesar do grande número de patentes existentes sobre a preparação de catalisadores de craqueamento fluido contendo passivadores e/ou capturadores de metais ou o uso de aditivos com esta finalidade, aparentemente ainda não existe uma solução simples e eficaz para a passivação de metais e a manutenção da atividade do inventário de catalisador.

A solução apresentada e reivindicada pela presente invenção evita 25 problemas devido à incorporação dos passivadores / capturadores de metais durante a preparação do catalisador ou a diluição do inventário de catalisador na unidade quando do uso de aditivos, deixando o refinador com mais recursos para enfrentar o desafio do craqueamento de cargas de hidrocarbonetos muito pesados e com altos teores de metais contaminantes

como os resíduos de destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV).

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de composições catalíticas multiparticuladas para o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos pesados e com alto teor 5 de metais contaminantes em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC).

A presente invenção provê composições catalíticas multiparticuladas para craqueamento catalítico de uma carga de hidrocarbonetos pesados em processo de craqueamento catalítico fluido em que pelo menos uma das 10 partículas das ditas composições catalíticas multiparticuladas apresenta maior volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200Å.

A presente invenção provê assim composições catalíticas multiparticuladas onde todas as partículas apresentam atividade para craqueamento de cargas pesadas de hidrocarbonetos, sendo que pelo 15 menos uma das partículas apresenta maior porosidade na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200Å do que as demais, de modo a preferencialmente capturar os metais contaminantes.

A presente invenção provê também composições catalíticas multiparticuladas nas quais pelo menos uma das partículas apresenta volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å de 50 a 20 500% maior do que o volume de poros das demais partículas das composições catalíticas de modo a dirigir preferencialmente a captura e a retenção dos metais contaminantes.

A presente invenção provê ainda um processo de craqueamento 25 catalítico fluido que emprega composições catalíticas multiparticuladas onde pelo menos uma das partículas apresenta arquitetura de poros aperfeiçoada para a captura de metais contaminantes, como o vanádio.

## BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 apresenta o gráfico da distribuição de poros, por adsorção

de nitrogênio, das partículas 1 e 2 preparadas de acordo com a presente invenção.

A Figura 2 apresenta o gráfico de distribuição de poros, por adsorção de nitrogênio, das partículas B20 e CAT-2, preparadas de acordo com a presente invenção.

## **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO – MODALIDADES PREFERIDAS**

A presente invenção trata de composições catalíticas multiparticuladas para o craqueamento catalítico em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC), em especial para unidades de FCC que operam, ou planejam operar, com cargas de hidrocarbonetos pesados e com altos teores de metais contaminantes, como os resíduos de destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV) e mistura destas cargas com outras mais usualmente empregadas como o gasóleo pesado de vácuo (GOP), em quaisquer proporções.

Uma característica importante dos catalisadores de FCC é a sua textura, ou seja, a área específica e a distribuição do volume de poros do catalisador. Em especial para as cargas mais pesadas, verificou-se que a textura do catalisador de FCC é fundamental para o bom desempenho do mesmo.

É um objetivo importante da presente invenção a preparação de composições catalíticas multiparticuladas para o craqueamento catalítico fluido em unidades de FCC em que pelo menos uma das partículas da composição catalítica apresente maior acessibilidade do que as demais de modo a dirigir preferencialmente a captura e a retenção dos metais contaminantes, como o vanádio. A maior acessibilidade da partícula será definida pelo maior volume de poros em uma região especificada na análise das curvas de distribuição do volume de poros.

O pedido brasileiro PI 9704925-5A, da Requerente e integralmente

incorporado como referência, ensina a preparação de catalisadores com porosidade adequada ao craqueamento de cargas pesadas. Neste PI, é descrita a preparação de catalisadores para o craqueamento catalítico fluido na qual a porosidade é controlada pela adição de um agente porógeno. Este 5 agente porógeno é introduzido durante a etapa de preparação do catalisador, sem causar problemas para o processamento da suspensão precursora do catalisador.

O agente porógeno indicado no PI 9704925-5A é um carboidrato solúvel facilmente removível após a preparação do catalisador, como a sacarose, por exemplo. Análises termogravimétricas no catalisador final (após lavagem) indicaram que o agente porógeno foi removido em quase a sua totalidade (<5% do agente porógeno residual no catalisador), mas que os benefícios obtidos com relação à porosidade do catalisador são mantidos.

Foi verificado pelos inventores da presente invenção que havia uma 15 resposta muito boa dos catalisadores preparados de acordo com o PI 9704925-5A em relação à captura/passivação de metais, em especial o vanádio. A partir do estudo das curvas de distribuição de volume de poros, foi possível caracterizar a região de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å 20 como sendo a mais interessante para a função de captura/passivação de vanádio.

Surpreendentemente, os inventores verificaram que partículas com porosidades diferenciadas possibilitavam a preparação de composições catalíticas multiparticuladas com melhores resultados em avaliação do que os sistemas monoparticulados correspondentes, ou seja, com todos os 25 componentes em uma única partícula.

Verificaram também que a maior proteção à zeólita é obtida quando o maior volume de poros na faixa desejada (20 a 200 Å) está localizado numa partícula isolada de modo a dirigir preferencialmente a captura e a retenção dos metais nocivos, como o vanádio, para esta partícula e, ao

mesmo tempo, impedir ou minimizar o ataque do vanádio à zeólita, responsável maior pela atividade do catalisador.

Os melhores resultados foram obtidos quando as ditas composições são preparadas com partículas com porosidade diferenciada, de modo que aquela com maior volume de poros na faixa entre 20 a 200 Å tenha, pelo menos, um volume de poros entre 50% a 500% maior do que o volume das demais partículas da composição catalítica multiparticulada, mais especificamente entre 100 a 300% maior.

É também um fator importante para o bom desempenho das composições catalíticas multiparticuladas que o volume de poros (20 a 200 Å) das partículas com maior volume esteja entre 0,1 a 0,4 mL/g, mais especificamente entre 0,1 a 0,2 mL/g.

Além da técnica ensinada pelo PI 9704925-5A para o controle da textura das partículas das composições catalíticas da presente invenção dentro da faixa desejada, outras técnicas podem ser também usadas, sem que isto venha a se configurar como limitante da presente invenção.

Por exemplo, uma outra modalidade da presente invenção envolve o uso de componentes com textura característica, como as aluminas, na preparação das partículas das composições catalíticas multiparticuladas reivindicadas pela presente invenção.

Com o nome genérico de “aluminas” estão englobados os mono – ou os tri-hidróxidos de alumínio, em especial os monohidróxidos de alumínio com estrutura boehmítica, que podem apresentar diferentes texturas dependendo do modo de preparação empregado para obtê-los. A 25 quantidade e o tipo de alumina empregada na preparação da partícula terão influência marcante na faixa de porosidade desejada.

Ainda uma outra modalidade da presente invenção é o controle da porosidade das partículas componentes das composições catalíticas multiparticuladas através do controle da quantidade e do tipo de outros

componentes como a sílica.

Por exemplo, a patente americana US 3.649.556 da N.L. Industries ensina a preparação de um hidrossol de sílica a partir da troca iônica de silicato de sódio em resina trocadora de cátions. Este hidrossol de sílica 5 permite a preparação de partículas com textura na faixa de porosidade desejada para as composições catalíticas da presente invenção.

A textura dos catalisadores de craqueamento catalítico fluido e, por extensão, das composições catalíticas multiparticuladas da presente invenção, é normalmente acompanhada pela análise das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido que resulta na medida da área específica do catalisador – técnica bastante conhecida e difundida entre os especialistas na preparação de catalisadores como método BET (de Brunauer, Emmet e Teller).

A análise de microporos também é obtida da isotermia de adsorção e 15 é baseada no método "t-plot" (de Harkins & Jura) na faixa de 3,3 – 5,4 nm; a determinação do volume de mesoporos é obtida pelo método BJH (de Barrer, Joyner e Halenda) assumindo-se o modelo de poros cilíndricos. O equipamento usado para estas determinações foi o ASAP 2400 da Micromeritics; as amostras foram pré-tratadas a 600°C a vácuo dentro da câmara de adsorção por uma hora.

Das características físicas importantes para os catalisadores de craqueamento fluido (FCC) citamos a fluidizabilidade e a resistência mecânica à abrasão.

Os catalisadores de unidades de FCC devem apresentar tamanhos 25 médios de partículas e densidade aparente compatíveis para uma boa fluidização e, ao mesmo tempo, possibilitar uma boa atuação dos sistemas de separação de catalisador normalmente utilizados nestas unidades (geralmente dispositivos ciclônicos) para evitar perdas e arrastes para a atmosfera.

A resistência à abrasão é extremamente importante para estes catalisadores, pois os catalisadores muito "macios" se quebram ao longo do processo e não são coletados nos sistemas de separação, resultando em perdas financeiras para o refinador e contribuindo para a poluição atmosférica com danos ao meio ambiente.

As composições catalíticas multiparticuladas da presente invenção são formuladas de modo a que todas as partículas apresentem tamanho médio compatível e da mesma ordem de grandeza de modo a garantir o perfeito funcionamento dos sistemas de separação do catalisador/produtos de craqueamento.

Além disto, a resistência ao atrito das composições catalíticas multiparticuladas estará igualmente dimensionada de modo a poder atender às exigências de mínima perda de finos gerados por abrasão das partículas da composição catalítica.

Uma modalidade importante da presente invenção é a possibilidade de trabalhar com composições catalíticas mais ricas em zeólita, sem prejuízo das características físicas do catalisador, uma vez que o teor de zeólita pode ser o resultado da soma dos teores de cada partícula independente, todas com a desejada resistência mecânica

As caracterizações físicas mais comumente usadas para os catalisadores zeolíticos de craqueamento fluido e, por extensão, às composições catalíticas multiparticuladas da presente invenção, são:

- densidade aparente – ABD ("Apparent Bulk Density") que é a medida da massa de catalisador por unidade de volume após seu acondicionamento numa proveta com volume fixo e pré-determinado e sem compactação do leito;

- diâmetro médio das partículas – D50 – que corresponde ao diâmetro, em micra, abaixo do qual estão 50% das partículas do catalisador, determinado pela técnica de espalhamento de luz laser a partir de uma

suspensão de uma amostra do catalisador zeolítico de craqueamento fluido.

O equipamento utilizado para estas determinações foi o Malvern 2600.

A preparação de cada partícula das composições catalíticas multiparticuladas descritas e reivindicadas pela presente invenção emprega 5 os procedimentos e processos de preparação de catalisadores de craqueamento fluido e amplamente divulgados na literatura técnica e de patentes.

Assim, cada uma das partículas das composições catalíticas da presente invenção pode compreender um hidrossol de óxido inorgânico, 10 uma argila, peneiras moleculares, aluminas e outros componentes que conferem características especiais de textura ou de passivação de metais às composições catalíticas.

O hidrossol pode ser de sílica, de alumínio ou um hidrossol misto de silício e alumínio. Um hidrossol preferido é o hidrossol de sílica preparado 15 pela neutralização de silicato de sódio com ácido mineral como o sulfúrico em temperaturas e pH controlados.

Numa outra modalidade da presente invenção, o hidrossol de sílica pode ser preparado por troca iônica do silicato de sódio em resina trocadora de cátions. Outro hidrossol que pode também ser usado é um hidrossol de alumínio.

A argila pode ser um caulim, preferencialmente um caulim com baixo teor de contaminantes metálicos e que apresente tamanho médio de partículas menor do que 5 micra de diâmetro. A argila pode ser adicionada ao hidrossol na forma de uma suspensão aquosa ou forma de pó e deve ser 25 facilmente dispersa no hidrossol de óxido inorgânico.

Peneiras moleculares especialmente úteis para esta invenção são as zeólicas. Zeólicas são aluminosilicatos cristalinos que podem apresentar diferentes relações molares sílica/alumina. Vários tipos de zeólicas podem ser empregados no preparo de catalisadores de craqueamento fluido.

Especialmente útil é a zeólita tipo Y, que apresenta relação molar entre 3 e 7, mais especificamente entre 4,5 e 6,0, podendo ter sido opcionalmente trocada com terras-raras e também opcionalmente ultraestabilizada termicamente.

5 Outras zeólitas e peneiras moleculares em geral poderão ser eventualmente utilizadas no preparo das partículas da composição catalítica dentro do escopo da presente invenção, como a zeólita tipo ZSM-5, que apresenta alta relação sílica/alumina, especialmente se for objetivo do refinador a produção de olefinas leves.

6 Sílicoalumino-fosfatos (SAPO) ou aluminofosfatos (ALPO) também podem ser empregados na preparação das partículas da composição catalítica multiparticulada de acordo com a presente invenção, sem que isto se configure como uma limitante da presente invenção.

A peneira molecular utilizada no preparo das partículas das 15 composições catalíticas desta invenção é adicionada preferencialmente à mistura do hidrossol de óxido inorgânico e argila na forma de uma suspensão em pH controlado.

Aluminas são largamente empregadas em catalisadores zeolíticos de craqueamento fluido como matriz ativa para o pré-craqueamento de 20 moléculas pesadas. Preferencialmente são adicionadas na forma de suspensões ácidas de hidróxido de alumínio tipo boehmita à mistura do hidrossol de óxido inorgânico, argila e zeólita, podendo ser alternativamente adicionadas antes ou depois da suspensão da peneira molecular ou mesmo misturada à suspensão da peneira molecular.

25 Opcionalmente poderão ser preparadas composições catalíticas multiparticuladas onde uma ou mais de uma partícula contém um passivador ou capturador de metais. A seqüência de preparação desta partícula poderá seguir, em linhas gerais, a seqüência de preparação das outras partículas, variando apenas em relação à adição do passivador/capturador de metal

que é adicionado à mistura de hidrossol de óxido inorgânico, argila, zeólita e alumina.

Em uma das modalidades preferidas desta invenção, o passivador/capturador de metais pode ser acrescentado a uma qualquer das 5 partículas das composições catalíticas após a sua preparação, por exemplo, através dos métodos de impregnação tradicionalmente empregados em catálise.

A formulação das composições catalíticas multiparticuladas da presente invenção será determinada pelas características desejadas pelo 10 refinador. Deste modo, podem ser preparadas composições catalíticas multiparticuladas com duas, três ou mais partículas.

Por exemplo, numa das modalidades da presente invenção, a primeira partícula terá maior teor em zeólita tipo Y, a segunda partícula responderá pela maior acessibilidade em função de sua porosidade especialmente 15 desenhada e uma terceira partícula terá em sua composição zeólitas que favorecem o aumento de octanagem, como a zeólita ZSM-5.

É evidente para os especialistas que inúmeras composições catalíticas podem ser formuladas em função das necessidades do refinador e que não se restringem às formulações aqui descritas.

O processo de craqueamento catalítico fluido que emprega a composição catalítica tal como descrita e reivindicada nesta invenção é um processo de conversão, em ausência de hidrogênio adicionado, de uma carga de hidrocarbonetos pesados a hidrocarbonetos mais leves e de maior valor de mercado. A carga de hidrocarbonetos pode conter em sua 25 composição mistura de cargas usualmente empregadas em unidades de craqueamento catalítico fluido como o gasóleo pesado de vácuo (GOP), puro ou em misturas, e outras cargas menos convencionais como o resíduo de destilação atmosférica (RAT) ou a vácuo (RV), com ponto de ebulição acima de 570°C, também puras ou em misturas.

Na unidade de craqueamento catalítico fluido, a carga de hidrocarbonetos, atomizada e vaporizada em temperaturas entre 490 a 560°C, entra em contato com a composição catalítica desta invenção de tal modo que se forma uma suspensão carga vaporizada/ composição catalítica que flui através de um reator vertical - a zona de reação da unidade, onde ocorrem as reações de craqueamento. A zona de reação é, geralmente, um tubo vertical alongado e que pode ter o fluxo da mistura ascendente (*riser*) ou descendente (*downer*).

O tempo de residência da suspensão carga vaporizada/ composição catalítica na zona de reação é de cerca de 0,3 a 8 segundos, de modo a que a temperatura, o tempo de residência e a relação mássica de composição catalítica para óleo sejam suficientes para promover a conversão da carga de hidrocarbonetos pesados em cerca de 50 a 80% em peso, deixando sobre a composição catalítica cerca de 0,5 a 50 % em peso de coque.

A composição catalítica coqueificada é separada dos produtos de conversão, retificada com vapor e regenerada em presença de atmosfera oxidante, com temperaturas acima de 640°C, em condições que permitam reduzir o teor de coque na composição catalítica para valores abaixo de 0,25% em peso. O gás resultante do processo de queima do coque do catalisador é rico em CO, CO<sub>2</sub> ou misturas de CO/CO<sub>2</sub>. A composição catalítica regenerada é reciclada ao reator para entrar em contato com nova carga de hidrocarbonetos pesados.

Em craqueamento catalítico fluido, a verificação do desempenho do catalisador zeolítico em laboratório é usualmente feita através de testes de microatividade.

O teste de microatividade utilizado para a avaliação dos catalisadores de FCC típicos e das composições catalíticas multiparticuladas desta invenção foi realizado numa unidade de leito fluidizado confinado ACE, modelo R+, fabricada pela Xytel e Kayser Technology.

A unidade ACE compreende um reator de leito fluidizado confinado contendo a amostra de catalisador a ser testado, sobre a qual é injetada uma quantidade conhecida da carga de hidrocarbonetos. Ao final do contato catalisador/óleo ocorre a queima automática do coque depositado no catalisador (regeneração do catalisador).

Diferentes relações catalisador/óleo são testadas a fim de serem obtidas curvas de rendimentos que permitam a quantificação dos produtos para um mesmo nível de conversão. As diferentes relações catalisador/óleo são obtidas variando-se o tempo de injeção da carga entre 50 a 150 segundos, o que resulta em relações catalisador/óleo entre 3 a 10.

A temperatura de reação utilizada em todos os testes foi de 535 °C, a vazão de carga 1,2 g/mim e a temperatura de queima 695 °C.

A conversão, convencionada como atividade do catalisador, é definida como o percentual em peso da carga convertida em coque, gás e gasolina. A fração de óleo leve de reciclo (LCO) não é considerada produto, de modo que a conversão é igual a  $[100 - (LCO + Resíduo)]$ .

Foi escolhido para carga da unidade ACE um gasóleo pesado de origem brasileira que apresenta teores em nitrogênio e carbono Conradson (CRC) mais elevados do que aqueles observados nas cargas ASTM sujeitando, portanto, as composições catalíticas multiparticuladas preparadas segundo esta invencão a condições mais severas de teste.

A Tabela 1 apresenta a caracterização do gasóleo pesado brasileiro utilizado nos testes de microatividade.

Tabela 1

Parâmetros de Caracterização de um Gasóleo Pesado	
API	18,6
Densidade 20/4°C	0,9391
Ponto de Anilina (ppm)	93,2
Nitrogênio Total (ppm)	3069
Nitrogênio básico(ppm)	1001
Resíduo de Carbono Ramsbottom (%p)	0,58
Insolúveis em n-heptano (%p)	< 0,1
Enxofre (%p)	0,63
Poliaromáticos (%p)	29
Viscosidade cinemática (ASTM D445) (cSt)@ 60° C	95,95
Ponto inicial ebulação PIE (°C)	325
Ponto final ebulação PFE (°C)	588
Ni (ppm)	620
V (ppm)	<200
Na(ppm)	460

Como é convencional para os testes de avaliação catalítica em escala de laboratório, as amostras de catalisador típico de FCC e das composições catalíticas desta invenção foram desativadas em presença de vapor, em condições consideradas severas (leito fixo, 788°C, 5 horas, 100% vapor d'água).

A invenção será agora melhor compreendida com os exemplos, que são apenas ilustrativos e não devem, portanto, ser considerados limitantes da presente invenção.

### EXEMPLO 1

Este exemplo descreve o processo-base de preparação das partículas componentes das composições catalíticas multiparticuladas da presente invenção.

As seguintes amostras foram preparadas para ilustrar este Exemplo:

**P1** – partícula com 43% em peso de zeólita Y, trocada com terras-raras, 5% em peso de  $Al_2O_3$ , matriz de sílica e caulim para o fechamento do

balanço.

**P2** – partícula com 5% em peso de zeólita Y, trocada com terras-raras, 25% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , matriz de sílica e caulim para o fechamento de balanço e 20% em peso do agente porógeno (sacarose), de acordo com os 5 ensinamentos do PI 9704925-5A.

**REF.1** – catalisador típico de FCC, com 35% em peso de zeólita Y, trocada com terras-raras, 10% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , matriz de sílica e caulim para o fechamento de balanço.

A seqüência de preparação da partícula **P1**, e que serve de modelo para 1 as demais, foi a seguinte:

(a) 38,0 kg de um hidrossol de sílica (7,5%  $\text{SiO}_2$  p/p) foram preparados pela neutralização controlada em pH ácido de uma solução de silicato de sódio (29%  $\text{SiO}_2$ , 9%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) por uma solução de ácido sulfúrico diluído. Sobre o hidrossol recém obtido adicionou-se 4,0kg de caulim em pó, com 15 forte agitação do meio sendo mantida para homogeneização do caulim ao hidrossol de sílica. Em seguida, 2,4 kg de suspensão ácida de alumina tipo boehmita foram adicionados à batelada, e por último 16,0 kg de uma suspensão ácida das zeólitas tipo Y e trocadas com terras-raras, constituindo a suspensão precursora da partícula **P1** com 20% em peso de sólidos.

(b) a suspensão precursora obtida na etapa (a) foi imediatamente submetida a um dispersor de alto cisalhamento, conhecido como moinho coloidal, para a sua completa homogeneização e então alimentada a um secador-atomizador (“spray-dryer”), operando com a temperatura dos gases 25 secantes na entrada a 445°C e de saída, 135°C, com vazão de alimentação de 4 kg/min e rotação do atomizador de 13500 rpm.

(c) 6,0 kg do produto proveniente da etapa (b) foram ressuspensos em água amoniacal e filtrados sob vácuo. Em seguida a torta de filtro formada foi trocada com solução de sulfato de amônio  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  a 45°C e lavada

com água à mesma temperatura. Finalmente, a partícula foi seca em estufa com circulação de ar a 110°C por 16 horas, obtendo-se a partícula **P1**.

Os mesmos ingredientes utilizados para a preparação da partícula **P1**, incluindo as mesmas zeólitas, foram usados para a preparação da partícula **P2** e para a **REF.1**.

Um catalisador típico de FCC (**REF.1**) foi preparado de forma semelhante à da partícula 1, respeitando-se as concentrações de cada componente.

A partícula **P2** foi preparada de modo semelhante, utilizando-se 12,7 kg de hidrossol de sílica (7,5% SiO<sub>2</sub>), 14,0 kg de caulim em pó, 32,4 kg de suspensão ácida de alumina e, por último, 2,0 kg de suspensão ácida de zeólita tipo Y trocada com terras-raras, sendo que ao final da etapa (a) foram adicionadas 3,6 kg de solução de sacarose, de acordo com os ensinamentos do PI 9704925-5A.

Ao final da etapa (b) a partícula **P2** apresentava coloração um pouco mais escura do que a partícula **P1** devido a uma caramelização parcial da sacarose durante a etapa de secagem.

Após a lavagem - etapa (c) – a amostra **P2** apresentava coloração similar à da partícula **P1**. Pelos resultados de análise termogravimétrica, verifica-se que cerca de 98% do agente porógeno solúvel é eliminado após a lavagem.

De acordo com os ensinamentos do PI 9704925-5.A, da Requerente, a utilização do agente porógeno solúvel na etapa (a) do processo de preparação das partículas da composição catalítica multiparticulada confere às mesmas uma porosidade/acessibilidade aperfeiçoada, mesmo após a sua remoção na etapa de lavagem (c).

De acordo com o processo-base aqui descrito, cada partícula é preparada com a formulação desejada de modo a se obter composições catalíticas multiparticuladas, tendo em vista os objetivos determinados

(características físicas e atividade catalítica).

A composição catalítica é preparada em base de peso de cada partícula para uma dada formulação; o diâmetro médio das partículas é controlado por peneiramento ou “air lift” de modo a compatibilizar o diâmetro médio da composição catalítica e também permitir uma boa separação por meio dos separadores ciclônicos normalmente empregados em unidades industriais de FCC.

A composição das partículas deste Exemplo é apresentada na Tabela 2, juntamente com os dados do catalisador típico (REF.1) que foi usado como referência. A composição multiparticulada, de acordo com a presente invenção, foi composta com 75%, em peso, da partícula 1 (P1) e 25%, em peso, da partícula 2 (P2) de modo a que apresentasse a mesma composição química do catalisador de referência (REF.1).

15 Esta formulação da composição catalítica foi escolhida para que apresentasse a mesma formulação de um catalisador industrial de desempenho catalítico conhecido, e não deve ser considerada limitativa do escopo da presente invenção. O número de partículas que constituem a composição catalítica também pode variar em função das características desejadas para a composição catalítica multiparticulada, como bem podem avaliar os afetos à área de preparacão de catalisadores de FCC.

Tabela 2

AMOSTRA	REF.	P 1	P 2
Formulação:			
ZEÓLITA Y (%)	35	43	5
ALUMINA (%)	10	5	25
SÍLICA (%)	20	24	8
CAULIM (%)	35	28	62
Características Físicas:			
ABD (g/mL)	0,80	0,72	0,84
Vol.poros H <sub>2</sub> O (mL/g)	0,27	0,33	0,25
D50% (μ)	78	83	81
ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	242	247	156
VOL.Microporos (mL/g)	0,082	0,095	0,011
Volume poros (mL/g) ( 20-200Å)	0,058	0,032	0,123
Composição Química :			
SiO <sub>2</sub> (%)	62,6	67,9	45,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	33,2	26,7	51,9
Na <sub>2</sub> O (%)	0,35	0,53	< 0,05
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,42	3,31	0,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,57	0,62	0,21

Os resultados mostrados na Tabela 2 mostram claramente o maior volume de poros (região entre 20 e 200 Å) da partícula P2 em relação à partícula P1 e à amostra de catalisador de referência. O menor valor para o volume de microporos desta partícula está coerente com o menor teor de zeólita, principal fornecedor de poros com diâmetro abaixo de 20 Å.

É evidente para os especialistas na área de preparação de catalisadores que quaisquer formulações de partículas podem ser preparadas com este processo de preparação não sendo, portanto, as formulações aqui apresentadas limitativas da presente invenção.

## EXEMPLO 2

Este Exemplo tem por finalidade apresentar as distribuições de poros das partículas preparadas conforme a presente invenção e como a incorporação destas partículas nas composições catalíticas multiparticuladas

influi na sua porosidade/acessibilidade.

Para este Exemplo foram utilizadas as partículas preparadas no Exemplo 1; a partícula **P2** foi preparada de acordo com os ensinamentos do pedido brasileiro PI 9704925-5A, e apresenta porosidade especial na região de 5 diâmetro de poros entre 20 e 200Å.

A Figura 1 apresenta o gráfico da distribuição de poros das partículas **P1** e **P2**, obtidas por adsorção de nitrogênio, onde se percebe nitidamente a diferença de porosidade entre as duas partículas que irão compor a composição catalítica multiparticulada deste Exemplo. A grande contribuição de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200 Å é característica da partícula **P2**; o volume de poros da partícula **P2** é 280% maior do que o volume de poros da partícula **P1** na mesma faixa.

### EXEMPLO 3

Este Exemplo tem por finalidade a avaliação do comportamento de 15 composições catalíticas multiparticuladas, preparadas de acordo com a presente invenção, em presença de altos teores de vanádio.

Para atingir os objetivos deste Exemplo, foram utilizadas as partículas **P1** e **P2** (as mesmas do Exemplo 1), uma nova partícula **P3**, obtida por impregnação da partícula **P2** com 8% em peso de óxidos de terras-raras e a amostra **CAT-1**, um catalisador convencional de FCC usado em processamento de cargas pesadas.

Para ser usada como fonte de vanádio, a amostra **CAT-1** foi impregnada com 2%, em peso, de vanádio de acordo com o método tradicional de impregnação de metais em catalisadores de FCC proposto por B.R.Mitchell, 25 *in "Industrial & Engineering Chemistry - Product Research & Development"* 19, páginas 209-213 (1980). Esta amostra rica em vanádio foi peneirada e apenas a fração abaixo de 325 mesh (<43 micra) foi utilizada. Esta amostra foi denominada **FV** (fonte de vanádio), e foi misturada na proporção de 25%, em peso, às composições multiparticuladas para os testes de captura de

vanádio.

As partículas **P1**, **P2** e **P3** foram peneiradas em duas granulometrias (270 mesh e 325 mesh) e as composições catalíticas multiparticuladas preparadas de modo a que fosse possível segregar frações com diferentes granulometrias para a análise posterior de vanádio nas frações selecionadas.

A Tabela 3 apresenta as composições catalíticas e quais as frações segregadas para análise de vanádio. A análise de vanádio nas frações segregadas foi realizada, por fluorescência de raios-X, após a desativação severa (788°C, 5 h, 100% vapor) das amostras para possibilitar a migração do vanádio.

Tabela 3

COMPOSIÇÃO CATALÍTICA (56%,19%,25%)			FRAÇÃO ANALISADA >270 mesh	V CAPTURADO ppm
P1	P2	FV	P2	3900
P1	P2	FV	P2+P1	2800
P1	P3	FV	P3	8100
P1	P3	FV	P3+P1	2600

Os resultados da Tabela 3 mostram o maior potencial de captura de vanádio das partículas **P2** e **P3**, ambas com porosidade na faixa entre 20 e 200 Å e preparadas de acordo com os ensinamentos do PI 9704925-5A.

Para uma comparação direta com um catalisador monoparticulado, duas composições catalíticas foram preparadas. A primeira com 75%, em peso, da partícula **P1** e 25%, em peso, da partícula **P2**; a segunda com 75%, em peso da partícula **P1** e 25%, em peso, da partícula **P3**. A mesma amostra de catalisador típico do Exemplo 1 foi usada como referência (Ref. 1) de catalisador monoparticulado.

As composições catalíticas e a amostra de referência foram submetidas a um processo de desativação severa com vapor, em presença da fonte de vanádio. A quantidade da fonte contendo 2%, em peso, de vanádio foi a

mesma (25% em peso) para as três amostras. As condições de desativação foram: 788°C, 100% vapor, 5 horas, em leito fixo.

A Tabela 4 apresenta os valores de área específica e volume de microporos destas amostras após a desativação em presença de vanádio.

5

Tabela 4

Amostra	REF. 1 + FV	(75% P 1 25% P2) + FV	(75% P1 25% P3) +FV
<b>Antes desativação</b>			
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	242	225	217
Vol.microporos (mL/g)	0,082	0,074	0,075
<b>Após desativação</b>			
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	73	81	90
Vol.microporos (mL/g)	0,025	0,028	0,033
<b>REtenção, %</b>			
Área BET	30	36	41
Vol.microporos	30	38	44

Os dados da Tabela 4 mostram uma melhor retenção das propriedades texturais das composições catalíticas desta invenção em relação à amostra de referência, mesmo em presença de um metal altamente danoso para a zeólita, como é o vanádio.

5

Os testes de desativação em presença de vanádio e a retenção de textura das composições catalíticas preparadas de acordo com a presente invenção confirmam o melhor efeito de captura/passivação de vanádio destas composições devido à porosidade relativa de seus componentes.

10

Além do claro efeito da composição multiparticulada (P1+P2), a combinação com o excesso de terras-raras (P1+P3) apresentou melhoria adicional na preservação da textura.

Cabe lembrar que esta comparação é válida e confiável porque os mesmos ingredientes foram usados na preparação das partículas da composição catalítica e da referência (Ref.1), e a mesma composição

química final foi atingida.

#### EXEMPLO 4

Este Exemplo teve por finalidade avaliar a atividade catalítica das composições catalíticas multiparticuladas do Exemplo 3 desta invenção num teste de avaliação de microatividade utilizado para a avaliação de catalisadores de FCC em escala de laboratório, conforme descrito anteriormente neste relatório.

Os resultados de avaliação foram obtidos a partir dos dados de corridas em diferentes relações catalisador/óleo (faixa entre 3 a 10) das amostras apresentadas no Exemplo 3 e após a desativação severa em duas condições: a) ausência de vanádio e b) presença da fonte de vanádio.

A Tabela 5 apresenta os resultados da avaliação catalítica das amostras após a desativação severa em ausência da fonte de vanádio. Apenas a composição catalítica 75%P1 + 25%P2 foi avaliada em ausência de vanádio e comparada à Ref.1.

Tabela 5

Amostra	REF1	(75% P1 25%P2)
Relação cat/óleo	7,0	7,0
CONVERSÃO (%peso)	59,7	62,0
Iso-CONVERSÃO (%peso)	60	60
Gás combustível, %peso	1,7	2,0
Hidrogênio, %peso	0,03	0,04
Coque, %peso	4,4	4,7
GLP, %peso	12,9	13,4
Propileno, %peso	3,5	3,3
Gasolina, %peso	41,0	40,0
Óleo leve de reciclo (LCO),	14,1	12,6
Resíduo, %peso	25,9	27,4
Delta coque	0,60	0,80
Iso-COQUE (%peso)	4,5	4,5
CONVERSÃO, %peso	60,3	59,4
Gasolina, %peso	41,0	40,0
Resíduo, %peso	25,5	27,9

Os resultados da Tabela 5 para a avaliação catalítica após a desativação severa com vapor e em ausência da fonte de vanádio, não apresentaram diferenças significativas para a amostra de composição multiparticulada desta invenção em relação à amostra de referência (REF.1). Pode-se dizer 5 apenas que a amostra da composição multiparticulada preparada de acordo com a presente invenção foi ligeiramente mais ativa que a amostra de referência e produziu um pouco mais de coque; pela avaliação a iso-coque pode-se dizer mesmo que as amostras são praticamente equivalentes.

A avaliação em presença de vanádio é, portanto, fundamental para a melhor compreensão das composições catalíticas multiparticuladas preparadas de acordo com a presente invenção.

Para esta avaliação em presença de vanádio, as amostras (REF.1 e as composições catalíticas) foram desativadas em presença de vapor juntamente com a fonte de vanádio, na proporção de 75% catalisador e 25% da fonte de vanádio, do mesmo modo que foi feito no Exemplo 3. As amostras foram em seguida avaliadas cataliticamente em diferentes relações catalisador/óleo (faixa entre 3 a 10) na unidade de avaliação de laboratório (ACE).

Os resultados desta avaliação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6

Amostra	REF1 + FV	(75%P1 25%P2) + FV	(75%P1 25%P3) + FV
Relação cat./óleo	5,0	5,0	5,0
CONVERSÃO (% peso)	40,0	48,9	48,0
Iso-CONVERSÃO (% peso)	48,0	48,0	48,0
Gás combustível, % peso	1,9	2,1	2,0
Hidrogênio, % peso	0,27	0,29	0,21
Coque, % peso	6,0	5,5	5,0
GLP, % peso	7,6	7,8	8,3
Propileno, % peso	2,2	2,2	2,3
Gasolina, % peso	32,5	32,6	32,7
Óleo leve de reciclo	15,8	16,9	15,9
Resíduo, % peso	36,2	35,1	36,1
Delta coque	0,7	1,2	1,0
Iso-COQUE (% peso)	5,5	5,5	5,5
CONVERSÃO, % peso	45,8	47,8	50,0
Gasolina, % peso	31,3	32,5	33,8
Resíduo, % peso	38,1	35,2	34,5

Os resultados da Tabela 6 evidenciam de modo bastante claro o melhor desempenho catalítico, em presença de vanádio, para as composições catalíticas multiparticuladas desta invenção, em relação à amostra de

catalisador industrial usada como referência.

O aumento observado para a conversão, à mesma relação catalisador/óleo, foi bastante significativo e está coerente com a melhor retenção das propriedades texturais das composições catalíticas multiparticuladas desta invenção em presença de vanádio, como apresentado na Tabela 3.

As composições catalíticas multiparticuladas da presente invenção também apresentaram melhor conversão de fundos (relação LCO/resíduo), enquanto mantendo a seletividade para GLP e gasolina.

A composição catalítica preparada com a partícula P3 (impregnada com terras-raras) apresentou uma melhora adicional em relação à seletividade a coque e hidrogênio, em função de uma redução das propriedades desidrogenantes do vanádio devido à presença das terras-raras.

É importante notar que o efeito conseguido pela composição catalítica multiparticulada da presente invenção se deve à característica ímpar de sua porosidade/ acessibilidade aos compostos de vanádio, permitindo que estes sejam preferencialmente atraídos por estas partículas garantindo a manutenção da seletividade e atividade das zeólicas presentes nas outras partículas da composição catalítica. É evidente para os especialistas na área de preparação de catalisadores que diferentes efeitos podem ser conseguidos variando as proporções e as formulações de cada partícula da composição catalítica de acordo com a presente invenção.

### EXEMPLO 5

Este Exemplo tem a finalidade de demonstrar a importância da porosidade diferenciada das partículas presentes nas composições catalíticas para a passivação/captura de vanádio.

Foram utilizadas amostras preparadas de acordo com o processo-base descrito no Exemplo 1, além de uma amostra de catalisador convencional de FCC usado em processamento de cargas pesadas (CAT-1):

- **A50** – partícula com 25% em peso de matriz de sílica, 50% em peso de alumina ativa e caulim para o fechamento de balanço, com a porosidade incrementada pelo uso de um agente porógeno.
- **A30** – o mesmo que a anterior, mas com 30% em peso de alumina
- 5 - **AR** – partícula com a mesma composição da amostra **A50**, porém sem uso de agente porógeno.
- **ZR** – partícula com 50% em peso de zeólita tipo Y, 25% em peso de matriz de sílica e caulim para o fechamento de balanço.
- **CAT-1** – partícula com 35% em peso de zeólita tipo Y trocada com terras-raras, 10% em peso de alumina, matriz de sílica e caulim para o fechamento de balanço.

As partículas **A50** e **A30** foram preparadas utilizando-se exatamente o mesmo procedimento empregado para a partícula **AR**, de acordo com o Exemplo 1, porém já incorporando os ensinamentos do pedido brasileiro PI 15 9704925-5A da Requerente, quando uma solução de um agente porógeno solúvel (sacarose) foi misturada à suspensão precursora das partículas, ao final da etapa (a), resultando em partículas com 20% em peso de sacarose por base seca de produto. A partícula **A30** foi preparada com a quantidade correspondente menor de alumina (30% em peso) com o balanço fechando com o caulim.

Os volumes de poros destas amostras foram obtidos por adsorção de nitrogênio e são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7

Amostra	Volume de Poros 20-200 Å (mL/g)
AR	0,123
A30	0,179
A50	0,196
CAT-1	0,061

A Tabela 7 indica a grande diferença de volume de poros entre as partículas preparadas de acordo com esta invenção e um catalisador típico de FCC; entre as partículas, aquelas preparadas de acordo com o PI 9704925-5A são as que apresentam o maior volume de poros dentro da faixa desejada.

Para poder se realizar uma análise segregada dos teores de vanádio, as amostras **A50**, **A30** e **AR** foram peneiradas e apenas a fração retida acima da peneira de 270 mesh (>53 micra) foi usada; as amostras **ZR** e **CAT-1** também foram peneiradas e apenas a fração coletada abaixo de 325 mesh (<43 micra) foi usada para o teste.

Para ser usada como fonte de vanádio, a amostra CAT-1 foi impregnada com 2%, em peso, de vanádio conforme descrito no Exemplo 3. Esta amostra rica em vanádio também foi peneirada e a fração utilizada foi apenas a abaixo de 325 mesh (<43 micra). Esta amostra foi denominada **FV** (fonte de vanádio).

As partículas acima descritas foram misturadas em diferentes proporções, como apresentado na Tabela 8, e submetidas a um processo de desativação severa com 100% vapor d'água a 788°C durante 5 horas, em leito fixo. Durante este processo, o vanádio depositado na partícula **FV** (fonte de vanádio), por efeito da temperatura e do vapor d'água, se volatiliza e migra para as demais partículas da composição catalítica.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos após o peneiramento das composições catalíticas de modo a separar as partículas **A50**, **A30** e **AR** das partículas tipo **ZR**, **CAT-1** e **FV**, e todas foram submetidas à análise de vanádio por fluorescência de raios-X.

TABELA 8

COMPOSIÇÃO CATALÍTICA			V CAPTURADO
37,5%	37,5%	25%	ppm
>270 mesh	<325 mesh	<325 mesh	>270 mesh
AR	ZR	FV	3000
A50	ZR	FV	5600
A30	ZR	FV	4200
25%	50%	25%	ppm
>270 mesh	<325 mesh	<325 mesh	>270 mesh
AR	CAT-1	FV	4600
A50	CAT-1	FV	6000

Os resultados apresentados na Tabela 8 indicam que a partícula **A50** tem maior capacidade de captura de vanádio, confirmando a tendência esperada pelo fato desta partícula apresentar maior volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å; seu volume de poros é cerca de 5 200% maior do que o volume de poros do **CAT-1** resultando numa melhor captura do vanádio pela partícula **A50** em relação à partícula **AR** que apresenta volume de poros na mesma faixa de cerca de 100% maior do que o volume de poros do **CAT-1**.

A mesma comparação é válida para a partícula **A30**. Apesar do menor teor de alumina, esta partícula também foi capaz de reter mais vanádio que a partícula **AR**. Isto ocorre em função do maior volume de poros entre 20 a 200 Å da partícula **A30**, obtida durante a fase de preparação: cerca de 190% maior do que o volume de poros do catalisador típico (**CAT-1**).

Estes dados corroboram as premissas dos inventores de que as 15 composições catalíticas multiparticuladas desta invenção devem ser preparadas a partir de partículas com porosidade diferenciada e de tal modo que o volume de poros entre 20 a 200 Å da partícula com maior volume de poros seja de 50% a 500%, preferencialmente de 100 a 300%, maior do que o volume de poros na mesma faixa das outras partículas participantes da

composição catalítica multiparticulada.

A melhor captura de vanádio pela partícula preparada com maior volume de poros na faixa entre 20-200 Å garante uma maior proteção à zeólita presente nas outras partículas e, consequentemente, uma maior vida útil da composição catalítica para o craqueamento seletivo de cargas de hidrocarbonetos pesados.

#### EXEMPLO 6

Este Exemplo tem por finalidade eliminar quaisquer dúvidas sobre a capacidade de captura de vanádio das partículas tipo **A50** e **A30** preparadas de acordo com o Exemplo 1, uma vez que no Exemplo 5 poderia ter ficado a falsa impressão de que a captura do vanádio pelas partículas tipo **A50** e **A30** seria em função do tamanho das partículas e não devido ao seu maior volume de poros entre 20 a 200 Å.

A Tabela 9 apresenta os resultados de captura de vanádio em partículas tipo **A50** e partículas tipo **ZR**, ambas já descritas no Exemplo 5. As amostras foram peneiradas e duas frações separadas para este experimento: a fração > 270 mesh e a fração < 325 mesh, de modo semelhante ao que foi feito para as amostras do Exemplo 5.

As composições catalíticas foram preparadas como no Exemplo 5 e as amostras também submetidas à desativação com vapor d'água para promover a migração de vanádio.

TABELA 9

COMPOSIÇÃO CATALÍTICA			V CAPTURADO
37,5%	37,5%	25%	ppm
>270 mesh	<325 mesh	<325 mesh	>270 mesh
a) ZR	ZR	FV	2800
b) A50	A50	FV	4800
c) ZR	A50	FV	1100
d) A50	ZR	FV	5600

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram claramente o efeito

da partícula A50 na captura de vanádio. Este efeito se percebe principalmente no caso da composição (a) preparada com ZR, em duas granulometrias, e no caso da composição (c) com A50 na partícula <325 mesh: no primeiro caso, sem a proteção da partícula com a porosidade adequada, a zeólita capturou mais do que o dobro da quantidade de vanádio do que no caso da composição (c).

15 Fica, portanto, bem evidenciada a capacidade das partículas com porosidade entre 20 a 200 Å, adequada para a captura de vanádio e, devido a isto, o efeito benéfico que se pode esperar de tal partícula em composições catalíticas empregadas em unidades de FCC, de acordo com a presente invenção.

### EXEMPLO 7

Este Exemplo apresenta ainda um outro efeito do uso da composição catalítica multiparticulada, preparada conforme o Exemplo 1, que é a maior 15 retenção de área específica da composição catalítica em presença de vanádio e após a desativação com vapor d'água. A retenção da área específica após a desativação com vapor, em presença de vanádio, indica a maior resistência da composição catalítica ao vanádio e, consequentemente, melhores rendimentos de conversão e seletividade na unidade industrial.

As partículas usadas para preparar as composições catalíticas deste Exemplo têm as seguintes composições e foram preparadas de acordo com o processo-base apresentado no Exemplo 1:

- A30 – partícula com 30% em peso de alumina ativa, matriz de sílica e 25 caulin para o fechamento de balanço, com porosidade incrementada pelo uso de agente porógeno.
- CAT-2 – 45% zeólita Y ultraestabilizada e trocada com 3%  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , matriz de sílica, alumina e caulin para o balanço.
- CAT-3 – 35% zeólita Y ultraestabilizada e trocada com 12%  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,

matriz de sílica, alumina e caulim para o balanço.

As amostras **CAT-2** e **CAT-3** apresentam formulações normalmente encontradas em catalisadores convencionais de FCC.

As composições catalíticas apresentadas na Tabela 10 foram 5 preparadas de modo a que elas apresentassem aproximadamente a mesma composição da amostra **CAT-3**; para tal a partícula **A30** foi impregnada com 11%  $RE_2O_3$  em um caso e em outro, com 11% de  $La_2O_3$  para verificar o uso deste óxido de terras-raras em particular.

A fonte de vanádio foi a mesma utilizada no Exemplo 2. Após a 10 preparação da composição catalítica, nas proporções indicadas na Tabela 10, as mesmas foram submetidas à desativação severa em presença de 100% vapor d'água, de modo semelhante ao do Exemplo 2.

A amostra **CAT-3** foi usada pura, como referência representativa de um sistema convencional monoparticulado.

15 As áreas específicas das amostras foram realizadas segundo o método BET, já descrito neste relatório, e o percentual de retenção calculado em relação às medidas de área específica antes e após a desativação com vapor. A Tabela 10 agrupa os resultados.

TABELA 10

COMPOSIÇÃO CATALÍTICA			ÁREA	REtenção
58,2%	16,8%	25%	$m^2/g$	%
CAT-2	A30 + 11% $RE_2O_3$	FV	123	43
CAT-2	A30 + 11% $La_2O_3$	FV	129	45
CAT-3		FV	102	36

Os resultados da Tabela 10 claramente indicam uma maior retenção de área para as composições catalíticas preparadas com a partícula com porosidade entre 20 a 200 Å de acordo com a presente invenção. Isto

significa que o uso desta partícula está propiciando maior resistência ao vanádio para a composição catalítica e que a zeólita presente na outra partícula estará mais disponível para as reações de craqueamento, sem perda de atividade ou seletividade.

5

### EXEMPLO 8

Exemplo apresenta uma outra modalidade da presente invenção para a preparação de partículas com porosidade dentro da faixa desejada (20 a 200 Å).

No presente Exemplo, a porosidade adequada conforme o reivindicado pela presente invenção é obtida pela utilização de um hidrossol de sílica que apresenta tamanho de partícula maior do que o obtido por neutralização com ácido como, por exemplo, os hidrossóis de sílica obtidos pela troca iônica de silicato de sódio em resina trocadora de cátions. Um modo de preparo de hidrossol de sílica por troca iônica é ensinado pela patente US 3.649.556.

15

Uma vez preparado o hidrossol de sílica por troca iônica em resina trocadora, a seqüência de preparação segue o esquema apresentado no Exemplo 1.

Assim, foram usadas neste Exemplo as amostras:

- **B20** – partícula com 20% em peso de alumina boehmítica, 5%  $RE_2O_3$  em peso por impregnação, 5%, em peso de matriz de sílica por troca iônica, e caulim para o fechamento de balanço.
- **CAT-2** – 45% zeólita Y ultraestabilizada e trocada com 3%  $RE_2O_3$ , matriz de sílica, alumina e caulim para o balanço.
- **CAT-4** – 35% zeólita Y ultraestabilizada e trocada com 6%  $RE_2O_3$ , matriz de sílica, alumina e caulim para o balanço.

25

Para a avaliação da captura de vanádio pelas composições catalíticas preparadas com a partícula **B20**, as partículas foram peneiradas de modo a segregar frações com diferentes tamanhos ( $> 270$  mesh e  $< 325$  mesh) de modo semelhante ao descrito no Exemplo 2.

A fonte de vanádio (**FV**) foi a mesma utilizada no Exemplo 2; apenas a fração abaixo de 325 mesh (< 43 micra) foi utilizada.

Após a preparação das composições multiparticuladas, nas proporções indicadas na Tabela 11, as mesmas foram submetidas à desativação severa em presença de 100% vapor d'água, de modo semelhante ao do Exemplo 2. A análise de vanádio nas partículas segregadas foi realizada por fluorescência de raios-X.

Tabela 11

COMPOSIÇÃO CATALÍTICA			V CAPTURADO PPM
>270 mesh	<325 mesh	<325 mesh	>270 mesh
19% CAT-2	56% CAT-2	25%FV	2600
56% CAT-2	19% (B20+ 5%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25%FV	2000
19% (B20+ 5%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	56% CAT-2	25%FV	4000

Os resultados da Tabela 11 mostram claramente a melhor captura do vanádio pela partícula **B20** impregnada com 5%RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 2 apresenta a distribuição de poros da partícula **B20** e do catalisador **CAT-2**, obtida por adsorção de nitrogênio, onde se percebe nitidamente o maior volume de poros da partícula **B20** na faixa de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å em relação ao catalisador **CAT-2**. O volume de poros da partícula **B20**, entre 20 a 200 Å, foi de 0,153 mL/g enquanto que a volume de poros de **CAT-2**, na mesma faixa, foi de 0,059 mL/g, resultando num volume de poros para a partícula **B20** cerca de 160% maior do que o volume de poros de **CAT-2**.

Esta Figura ilustra bastante bem o conceito de porosidade relativa entre as partículas preparadas para compor uma composição catalítica multiparticulada de acordo com o exposto e reivindicado pela presente invenção.

### EXEMPLO 9

Este Exemplo teve por finalidade avaliar a atividade catalítica de da composição catalítica multiparticulada do Exemplo 8 desta invenção, num teste de avaliação de microatividade utilizado para a avaliação de 5 catalisadores de FCC em escala de laboratório, conforme descrito anteriormente neste relatório.

Os resultados de avaliação foram obtidos a partir dos dados de corridas em diferentes relações catalisador/óleo (faixa entre 3 a 10) das amostras apresentadas no Exemplo 8 e após a desativação severa em presença da fonte de vanádio.

Para a avaliação em presença de vanádio, as amostras (CAT-4 e a composição catalítica) foram desativadas em presença de vapor juntamente com a fonte de vanádio, na proporção de 75% catalisador e 25% da fonte de vanádio, do mesmo modo que foi feito no Exemplo 3. As amostras foram em 15 seguida avaliadas cataliticamente em diferentes relações catalisador/óleo (faixa entre 3 a 10) na unidade de avaliação de laboratório (ACE).

A Tabela 12 apresenta os resultados da avaliação catalítica.

Tabela 12

Amostra	CAT-4 + FV	(CAT-2+ B20+5%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + FV
Relação cat./óleo	5,0	5,0
CONVERSÃO (% peso)	56,5	64,0
Iso-CONVERSÃO (% peso)	60,0	60,0
Gás combustível, % peso	2,4	2,2
Hidrogênio, % peso	0,47	0,31
Coque, % peso	4,6	3,2
GLP, % peso	8,0	8,1
Propileno, % peso	2,4	2,5
Gasolina, % peso	45,0	46,5
Óleo leve de reciclo	18,8	18,8
Resíduo, % peso	21,2	23,2
Delta coque	0,87	0,71
Iso-COQUE (%peso)	4,0	4,0
CONVERSÃO, % peso	51,8	66,8
Gasolina, % peso	39,6	49,9
Resíduo, % peso	29,8	17,1

Os resultados da Tabela 12 indicam um melhor desempenho da composição catalítica multiparticulada desta invenção em relação ao catalisador típico de FCC (**CAT-4**) em avaliação de atividade em presença de vanádio.

A composição catalítica com a mesma composição química do **CAT-4** (**CAT-2 + B20 + 5%RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) apresentou desempenho superior em relação ao **CAT-4**, principalmente em relação à gasolina e à redução considerável do delta coque e de resíduo, confirmando o bom desempenho das composições catalíticas multiparticuladas desta invenção para o craqueamento de cargas de hidrocarbonetos pesados, em presença de vanádio, em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC).

## REIVINDICAÇÕES

- 1.Composições catalíticas multiparticuladas para craqueamento catalítico fluido de uma carga de hidrocarbonetos pesados e com alto teor de metais contaminantes em processo de craqueamento fluido (FCC), caracterizadas por que pelo menos uma das partículas das ditas composições catalíticas apresenta maior volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å do que as demais partículas componentes.
- 2.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por que pelo menos uma das partículas das ditas composições catalíticas apresenta volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200 Å, de 50 a 500% maior do que o volume de poros na mesma faixa das demais partículas, preferencialmente cerca de 100 a 300% maior
- 3.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizadas por que o volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200 Å da partícula com maior volume de poros das ditas composições catalíticas está entre 0,1 a 0,4 mL/g, preferencialmente entre 0,1 e 0,2 mL/g.
- 4.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizadas por que todas as partículas das ditas composições catalíticas apresentam atividade para o craqueamento catalítico.
- 5.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4 caracterizadas por que as partículas das ditas composições catalíticas compreendem um hidrossol de óxido inorgânico, uma argila, peneiras moleculares, aluminas e, adicionalmente, passivadores de metais.
- 6.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que o hidrossol é um hidrossol de sílica preparado pela neutralização de silicato de sódio com ácido mineral.
- 7.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação

5, caracterizadas por que o hidrossol é um hidrossol de sílica preparado por troca iônica de silicato de sódio em resina trocadora de cátions.

8.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que o hidrossol é um hidrossol de alumínio preparado por hidrólise ácida de um sal básico de alumínio.

9.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que a argila é um caulim com tamanho de partículas abaixo de 5 micra de diâmetro, adicionado sob a forma de pó ou suspensão aquosa.

10.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que a peneira molecular é uma zeólita tipo Y, ultraestabilizada.

11.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que a peneira molecular é uma zeólita tipo ZSM-5.

15 12.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que a peneira molecular é um silicoalumino-fosfato tipo SAPO.

13.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que a peneira molecular é um aluminofosfato (ALPO).

20 14.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com as reivindicações 5, 10, 11, 12 e 13, caracterizadas por que a peneira molecular é adicionalmente trocada com terras-raras.

15.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com as reivindicações 5, 10, 11, 12, 13 e 14, caracterizada por que o teor de terras-raras está entre 0 e 15% em peso da zeólita.

25 16.Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que a alumina é um hidróxido de alumínio tipo boehmita.

17. Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por que pelo menos uma das partículas das ditas composições catalíticas foi preparada em presença de agente porógeno solúvel.

5 18. Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 17, caracterizadas por que o agente porógeno é um carboidrato solúvel.

19. Composições catalíticas multiparticuladas de acordo com a reivindicação 18, caracterizadas por que o carboidrato solúvel é sacarose, maltose, cellobiose, lactose, glicose e frutose.

20. Processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) para a conversão de cargas de hidrocarbonetos pesados e com alto teor de metais contaminantes, em ausência de hidrogênio adicionado e em condições de craqueamento catalítico, caracterizado por ser realizado em presença de composições catalíticas multiparticuladas nas quais pelo menos uma das partículas das ditas composições catalíticas apresenta maior volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å do que as demais partículas componentes.

15 21. Processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por que o volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200 Å da partícula com maior volume de poros é de 50 a 500% maior do que o volume de poros na mesma faixa das demais partículas, preferencialmente cerca de 100 a 300% maior.

22. Processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), de acordo com as reivindicações 20 e 21, caracterizado por que o volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 e 200 Å da partícula com maior volume de poros das composições catalíticas está entre 0,1 e 0,4 mL/g preferencialmente entre 0,1 e 0,2 mL/g.

25 23. Processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), de acordo com as

reivindicações 20, 21 e 22, caracterizado por que as partículas da dita composição catalítica são constituídas por um hidrossol de óxido inorgânico, uma argila, peneiras moleculares, aluminas e, adicionalmente, passivadores de metais.

- 5 24. Processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), de acordo com as reivindicações 20, 21, 22 e 23, caracterizado por que pelo menos uma das partículas das ditas composições catalíticas foi preparada em presença de agente porógeno solúvel.
25. Processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), de acordo com a reivindicação 24, caracterizado por que o agente porógeno é um carboidrato solúvel.
26. Uso das composições catalíticas multiparticuladas de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19, em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC) para a conversão de 15 cargas de hidrocarbonetos pesados com altos teores de metais contaminantes.

FIGURA 1

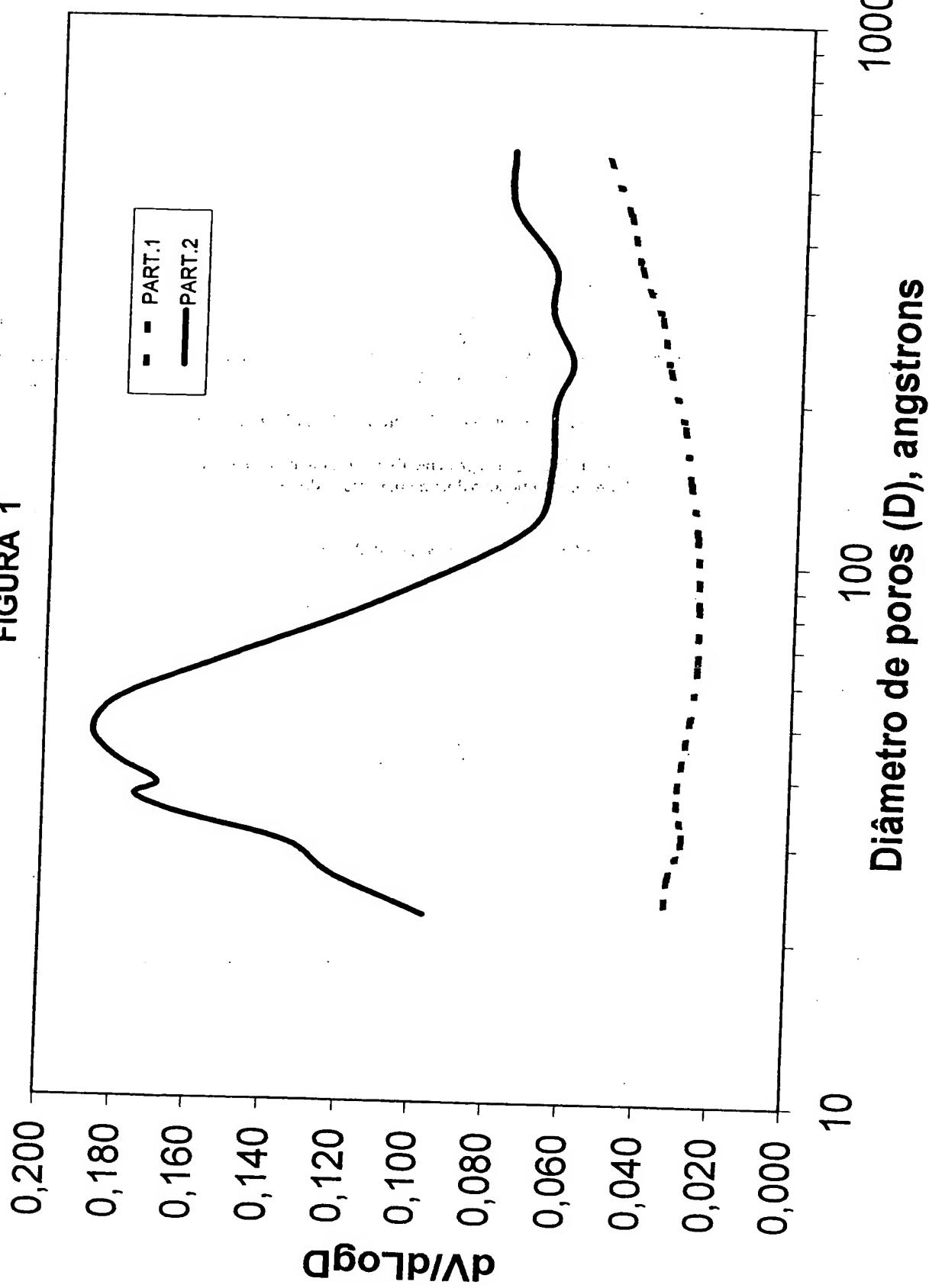
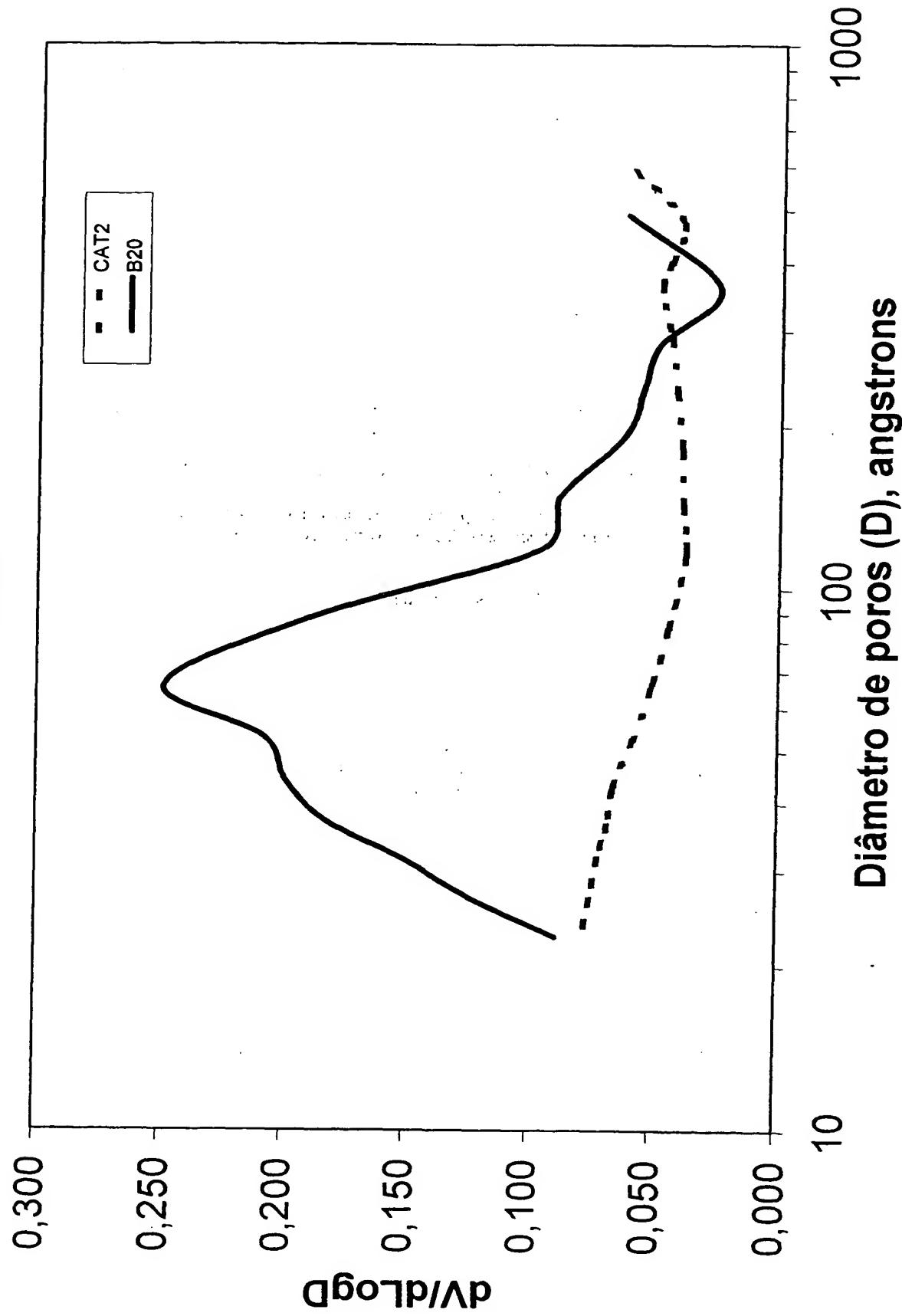


FIGURA 2



## RESUMO

### **“COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS MULTIPARTICULADAS PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC), PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC) E USO DAS MESMAS”**

5 São apresentadas composições catalíticas multiparticuladas para o craqueamento de cargas de hidrocarbonetos pesados e com altos teores de metais contaminantes em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC), onde todas as partículas apresentam atividade para craqueamento, sendo que pelo menos uma das partículas apresenta maior volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 20 a 200 Å do que as demais partículas componentes de modo a preferencialmente capturar os metais contaminantes.

É também descrito um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) que emprega composições catalíticas multiparticuladas onde pelo menos 15 uma das partículas apresenta arquitetura de poros aperfeiçoada para a captura de metais contaminantes.